Phasenbeziehungen und Verbindungsbildung im System Cu/Na - Ti - O

Fritz Ketterl

1979

Phasenbeziehungen und Verbindungsbildung im System Cu/Na - Ti - O

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Fritz Ketterl
aus Rötz/Opf.

München 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K.-J. Range

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Nov. 1979

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1975 bis Juli 1979 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Klaus-Jürgen Range danke ich für alle Anregungen, Hilfen und Ratschläge, die er zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Mein Dank gilt auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises, besonders aber meinem Freund Alois Nagel für viele fruchtbare Diskussionen.

Herrn Helmut Fischer danke ich für seine ideenreiche und interessierte Mitarbeit, Frl. Birgit Bischoff für die geduldige Anfertigung des Manuskripts.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und dem Rechenzentrum der Universität Regensburg bin ich für die Bereitstellung von Rechenzeit zu Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535715_0028

Meinen Eltern gewidmet

omnia praeclara rara

Inhaltsübersicht

		Seite
Zusammenfassung		1
A	Einführung	4
B	Zwei Verbindungen im System Cu - Ti - O	7
B.1	Zur Chemie von α- und ß-Cu_3TiO_4	7
B.1.1	Verschiedene Darstellungsmethoden	7
B.1.2	Einige chemische Eigenschaften	9
B.2	Zur Struktur von α- und ß-Cu_3TiO_4	10
B.2.1	Bestimmung der Stöchiometrie	10
B.2.2	Bestimmung der Gitterkonstanten	11
B.2.3	Strukturbestimmung des ß-Cu_3TiO_4	12
B.2.4	Strukturbestimmung des α-Cu_3TiO_4	18
B.2.5	Beschreibung der Strukturen von α- und ß-Cu_3TiO_4	23
B.3	Das System $Cu_2^{+}Cu_{1-x}^{2+}Ni_xTiO_4$ ($0 \leq x \leq 1$)	25
B.3.1	Übersicht	25
B.3.2	Darstellung und Strukturbestimmung von "Cu_2NiTiO_4"	26
B.3.2.1	Ausgangspunkt	26
B.3.2.2	Darstellung des "Cu_2NiTiO_4"	27
B.3.2.3	Strukturbestimmung und -beschreibung des "Cu_2NiTiO_4"	28
B.3.3	Ersatz von Cu^{2+} durch Ni^{2+} in α- und ß-Cu_3TiO_4	32
B.3.3.1	Experimentelles	32
B.3.3.2	Ergebnisse	32
B.4	Diskussion	34
B.4.1	Dynamische Jahn-Teller-Effekte in α- und ß-Cu_3TiO_4	34
B.4.2	Zur Strukturtsystematik des α- und ß-Cu_3TiO_4	37
B.4.2.1	Beziehungen zur NaCl- bzw. NiAs-Struktur	37
B.4.2.2	Beziehungen zu ABX_2-Strukturtypen	41
B.4.3	Beziehungen zwischen α- und ß-Cu_3TiO_4 und anderen diskutierten Kupfertitanaten	46

		Seite
C	Isothermer Abbau im System Cu - Ti - O	49
C.1	Theoretische Grundlagen	49
C.1.2	Interpretation der Abbaukurven mit Hilfe der Phasenregel	50
C.1.2.1	Univarianz im ternären System Cu - Ti - O	51
C.1.2.2	Bivarianz im ternären System Cu - Ti - O	52
C.1.2.3	Trivarianz im ternären System Cu - Ti - O	53
C.1.3	Chemisches Grundgleichgewicht - verschobenes chemisches Gleichgewicht	53
C.1.4	Druck-Temperaturabhängigkeit univarianter Bereiche	56
C.2	Versuchsmethodik	60
C.2.1	Die Apparatur	60
C.2.2	Substanzen	62
C.2.3	Arbeitsweise	63
C.3	Das System Cu - Ti - O	66
C.3.1	Das Grundsystem Cu - O	66
C.3.1.1	Literaturübersicht	66
C.3.1.2	Isothermer Abbau von CuO	67
C.3.2	Das System Ti - O	69
C.3.3	Untersuchung des Systems Cu - Ti - O	70
C.3.3.1	Abbauisothermen und Abbauprodukte	70
C.3.3.2	Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks	77
C.3.3.3	Diskussion	79
C.3.3.4	Das Phasensystem Cu - Ti - O bei 1000°C	83
C.3.3.5	Zusammenfassung	85
D	Umsetzung von Natriumtitanaten in CuCl-Schmelzen	89
D.1	Grundlagen	89
D.2	Experimentelles	92
D.2.1	Darstellung von $Na_2Ti_3O_7$ und $Na_2Ti_6O_{13}$ als Ausgangsstoffe	92
D.2.2	Umsetzung in der CuCl-Schmelze	93
D.2.3	Ergebnisse und Folgerungen	94
D.3	Neubestimmung der Struktur des $Na_2Ti_6O_{13}$	96

Seite

D.3.1 Aufnahmemethoden, Bestimmung der Raumgruppe und der Elementarzellenmetrik..... 96
D.3.2 Herleitung und Verfeinerung der Atomparameter... 97
D.3.3 Strukturbeschreibung..... 104
D.4 Bestimmung der Struktur der gelborangen Phase... 105
D.4.1 Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe..... 105
D.4.2 Herleitung und Bestimmung der Atomparameter..... 106
D.4.3 Strukturbeschreibung..... 114
D.5 Diskussion..... 118

E Anhang..... 125
E.1 Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Strukturbestimmung..... 125
E.2 Tabellen..... 135

Literaturübersicht..... 157

Zusammenfassung:

Im System Cu - Ti - O konnten zwei strukturell eng verwandte Verbindungen der Zusammensetzung Cu_3TiO_4 dargestellt und durch eine Strukturbestimmung an Einkristallen charakterisiert werden. α-Cu_3TiO_4 kristallisiert rhomboedrisch (Raumgruppe $R\bar{3}m$, a = 304.0 pm, c = 1719.0 pm, Z = 1.5), ß-Cu_3TiO_4 kristallisiert hexagonal (Raumgruppe $P6_3/mmc$, a = 304.0 pm, c = 1145.9 pm, Z = 1). Die Strukturen beider Verbindungen lassen sich aus linearen $O\text{-}Cu^{+}\text{-}O$-Gruppierungen aufbauen, die in einer Schichtfolge ABCA... (α-Cu_3TiO_4) bzw. ABA... (ß-Cu_3TiO_4) so angeordnet sind, daß trigonal verzerrte Sauerstoffoktaeder gebildet werden, die statistisch von Cu^{2+} und Ti^{4+} besetzt sind. Damit handelt es sich bei beiden Strukturen um Stapelvarianten der Delafossit($CuFeO_2$)-Struktur. α- und ß-Cu_3TiO_4 sind daher genauer als $Cu_2^{+}(Cu^{2+}Ti)O_4$ zu formulieren. Sie können als "gestreckte" Varianten der NaCl-Struktur (α-Cu_3TiO_4) bzw. der NiAs-Struktur (ß-Cu_3TiO_4) aufgefaßt werden. Darüber hinaus bestehen enge strukturelle Beziehungen des α-Cu_3TiO_4 zu α-$NaFeO_2$ und des ß-Cu_3TiO_4 zu $InTlS_2$-III.

In beiden Strukturen ließ sich gemäß der Formel $Cu_2^{1+}Cu_{1-x}^{2+}Ni_x^{2+}TiO_4$ das Cu^{2+} in verschiedenem Maß durch Ni^{2+} ersetzen. Die Ni^{2+}-Anteile lagen bei der hexagonalen Phase im Bereich $0<x<0.65$, bei der rhomboedrischen Phase im Bereich $0<x<0.986$.

Unter Gleichgewichtsbedingungen erwies sich die rhomboedrische Strukturvariante als stabil, war jedoch nie

völlig Cu^{2+}-frei darzustellen. Von einer Probe der Stöchiometrie $Cu_2^{1+}Cu_{0.014}^{2+}Ni_{0.986}^{2+}TiO_4$ wurde nach Pulverdaten eine Strukturbestimmung durchgeführt. Die Verbindung kristallisierte rhomboedrisch (Raumgruppe $R\bar{3}m$, a = 301.1 pm, c = 1723.0 pm) und besaß die Struktur des α-Cu_3TiO_4.

Das System Cu - Ti - O wurde bei 1000°C im Bereich direkt meßbarer Sauerstoffpartialdrücke durch isothermen Abbau verschiedener Mischungen von CuO und TiO_2 untersucht. Durch röntgenographische Analyse der Abbauprodukte konnte nachgewiesen werden, daß bei 1000°C nur die festen Phasen CuO, Cu_2O, TiO_2 und ß-Cu_3TiO_4 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck koexistieren.
Phasenbreiten, die sich aus dem Verlauf der Abbauisothermen ableiten ließen, waren vermutlich nicht auf ß-Cu_3TiO_4, sondern auf die anderen an den Gleichgewichten beteiligten Phasen zurückzuführen. α-Cu_3TiO_4 bildete sich unter diesen Bedingungen nicht; der isotherme Abbau von CuO-TiO_2-Gemischen kann daher zur Reindarstellung von ß-Cu_3TiO_4 dienen.

Durch Kationenaustausch von Na^+ gegen Cu^+ sollten aus Natriumtitanaten in CuCl-Salzschmelzen weitere Kupfertitanate hergestellt werden. Die strukturellen Voraussetzungen ließen $Na_2Ti_3O_7$ und $Na_2Ti_6O_{13}$ als Ausgangsstoffe geeignet erscheinen. Nach Umsetzung mit CuCl (evakuierte Quarzampulle, 450°C) konnten Einkristalle einer stark zu Verwachsungen neigenden, gelborangen

Phase isoliert werden. Eine parallel zur Neubestimmung der Struktur der Ausgangsverbindung $Na_2Ti_6O_{13}$ durchgeführte Strukturbestimmung ergab die Zusammensetzung $Na_2Ti_{12}O_{25}$. $Na_2Ti_6O_{13}$ (monoklin, Raumgruppe C2/m, a = 1512.7 pm, b = 377.6 pm, c = 918.3 pm, ß = 99.04°, Z = 2) und $Na_2Ti_{12}O_{25}$ (monoklin, Raumgruppe P2/m, a = 1449.9 pm, b = 377.6 pm, c = 923.4 pm, ß = 106.6°, Z = 1) sind aus Dreiergruppen kantenverknüpfter TiO_6-Oktaeder aufgebaut, die über Ecken ($Na_2Ti_6O_{13}$) oder über Ecken und Kanten ($Na_2Ti_{12}O_{25}$) zu Doppelketten zusammengefügt sind, die durch die Alkaliionen zu einer Schicht verbunden werden. Daraus resultieren für $Na_2Ti_6O_{13}$ gleichartige Schichten mit reiner Eckenverknüpfung, für $Na_2Ti_{12}O_{25}$ eine abwechselnde Folge von Schichten mit reiner Kanten- und reiner Eckenverknüpfung. Dadurch kann sich für $Na_2Ti_{12}O_{25}$ ein Aufbau aus Lamellen ergeben, zwischen denen sich wahrscheinlich ein geringer Anteil Cu(I) befindet, der die gelborange Farbe verursacht.

A Einführung

Das System Cu - Ti - O hat nie vergleichbares Interesse wie manche andere Kupfer- und Titanverbindungen gefunden. Darauf ist es wohl zurückzuführen, daß in der Literatur eher uneinheitliche und teilweise sogar widersprüchliche Ansichten vertreten werden. So wird einerseits bezweifelt, daß in diesem System überhaupt Verbindungen auftreten[1,2,3], während andererseits mehrere unterschiedliche Verbindungen mit den Stöchiometrien $CuTiO_3$[4], Cu_2TiO_3[5,7], $Cu_2Ti_2O_5$[6], Cu_3TiO_4[7] und Cu_3TiO_5[8] beschrieben werden. Eine mehr systematische Untersuchung des Systems durch N.G. Schmahl und F. Müller[9] mit Hilfe der Methode des isothermen Abbaus ließ verschiedene Phasen der Zusammensetzung $Cu_{(2+x)}\ Ti_{(1-x)}\ O_3$ ($x = 0.325$), Cu_2TiO_3, Cu_3TiO_4 und $Cu_{(2-x)}\ Ti_{(1-x)}\ O_{(3+x+y)}$ ($x = 0.08$, $y = 0.04$) vermuten. Die Autoren räumten aber ein, daß das Problem der Phasenverhältnisse im System Cu - Ti - O noch keinesfalls als gelöst anzusehen sei.

Eine endgültige Klärung dieses Sachverhaltes mußte daher von verschiedenen Ansatzpunkten ausgehen:

- Zum einen waren die auf ähnliche Art dargestellten Phasen $CuTiO_3$, Cu_2TiO_3, $Cu_2Ti_2O_5$ und Cu_3TiO_5 durch eine eindeutige Strukturbestimmung, wenn möglich an Einkristallen, zu charakterisieren.
- Zum anderen waren die durch isothermen Abbau zugänglichen Phasen röntgenstrukturanalytisch zu überprüfen.

- Schließlich sollte auf eine bisher in diesem Zusammenhang noch nicht angewandte Methode versucht werden, in ein vorgegebenes Gerüst eines geeigneten Alkalititanates durch Ionenaustausch Kupfer einzuführen.

Demnach gliedert sich die vorliegende Arbeit in drei Hauptteile, in denen die entsprechenden Problemstellungen und Resultate erörtert werden. Zunächst sei darauf eingegangen, wie zwei Phasen im System Cu - Ti - O, nämlich α- und ß-Cu_3TiO_4, dargestellt, identifiziert und strukturell charakterisiert wurden.

B Zwei Verbindungen im System Cu - Ti - O: α- und ß-Cu_3TiO_4

B.1 Zur Chemie von α- und ß-Cu_3TiO_4

B.1.1 Verschiedene Darstellungsmethoden

Die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Kupfertitanate wurde durch Umsetzung stöchiometrischer Einwaagen von CuO und TiO_2 bei verschiedenen Temperaturen, meist oberhalb 1000°C, in offenen Tiegeln dargestellt. Daher wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit anfangs eine Darstellungsmethode gewählt, bei der eine Mischung aus 3 Teilen CuO und 1 Teil TiO_2 in einem unglasierten Rose-Tiegel etwa 10 Minuten auf 1060°C erhitzt wurde. Die entstandene Schmelze wurde durch Eingießen in Wasser abgeschreckt; im Tiegel blieben glänzende, grauschwarze, plättchenförmige Kristalle zurück. Eine Dichtebestimmung[10] ergab einen Wert von 5.21 g/cm^3. Die Guinierdiagramme des Produkts wiesen keine Linien der Ausgangsstoffe mehr auf. Sie stimmten jedoch bei verschiedenen Ansätzen zwar in den Linienlagen, nicht aber in den Intensitäten überein. Dies ließ vermuten, daß keine homogene neue Phase vorlag. Endgültig klären ließ sich dieser Befund erst nach Aufarbeiten des kristallinen Rückstands im Tiegel. Hier zeigte sich nämlich auf Grund von Einkristallaufnahmen, daß ein Gemisch aus zwei Phasen, rhomboedrischem α- und hexagonalem ß-Cu_3TiO_4 entstanden war. Mit den Einkristalldaten der beiden Verbindungen ließ

sich das Guinierdiagramm dann vollständig indizieren (siehe hierzu auch B.2.2). Der Vorteil der obigen Darstellungsmethode bestand darin, daß auf problemlose Weise große Mengen von α- und ß-Cu_3TiO_4 dargestellt werden konnten, die aber - und hierin lag der Nachteil - immer als Gemisch auftraten. Eine Reindarstellung gelang erst später beim ß-Cu_3TiO_4:

Zu diesem Zweck wurden 3 Teile CuO und 1 Teil TiO_2 sorgfältig in einer Achatreibschale verrieben und in einem Schiffchen aus Sinterkorund in einer evakuierten Gleichgewichtsapparatur für isothermen Abbau (siehe C.2.1) auf 1020°C erhitzt. Es bildete sich eine Schmelze, die nach dem Abschrecken die Schiffchenoberfläche mit teils nadel-, teils plättchenförmigen, grauschwarzen Kristallen von guinierreinem ß-Cu_3TiO_4 überzogen hatte. α-Cu_3TiO_4 war auf diese Art nicht darstellbar.

Bei Untersuchungen mit dem Ziel, Cu durch Co zu ersetzen, wurde schließlich eine Methode gefunden, mit der ß-Cu_3TiO_4-freies α-Cu_3TiO_4 hergestellt werden konnte. Dazu wurde eine Mischung aus 3 Teilen CuO und 1 Teil TiO_2 mit einem Zusatz von ca. 1 Teil CoO, das 3 Tage bei 1000°C vorgeglüht wurde, und 0.5 Teilen TiO_2 sorgfältig verrieben und in einem Schiffchen aus Sinterkorund in der oben erwähnten, evakuierten Gleichgewichtsapparatur 2 Tage auf 1000°C erhitzt. Nach dem Abkühlen ließen sich α-Cu_3TiO_4, Co_2TiO_4 und wenig Cu_2O nachweisen. Eine Synthese ohne Zusatzstoffe konnte bisher nicht aufgefunden werden.

B.1.2 Einige chemische Eigenschaften

Die chemischen Untersuchungen wurden an einem Gemisch aus α- und ß-Cu_3TiO_4 (im folgenden als "Cu_3TiO_4" bezeichnet) durchgeführt, das auf Grund der problemlosen Darstellung in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Im Verlauf der Versuche konnte kein Indiz gefunden werden, das in irgendeiner Form auf einen chemischen Unterschied zwischen α- und ß-Cu_3TiO_4 hinwies. Daher konnten die nachstehenden Ergebnisse ohne Einschränkung sowohl für α- als auch ß-Cu_3TiO_4 gelten.

Cu_3TiO_4 löste sich in konz. Salpetersäure unter intensiver Blaufärbung (Cu^{2+}). Als weißer Rückstand blieb TiO_2 zurück. Von konz. Schwefelsäure wurde Cu_3TiO_4 auch nach längerem Kochen kaum angegriffen, während es in verd. Schwefelsäure gut löslich war. Ein anfangs schwarzbrauner Bodensatz färbte sich zunächst rot und dann allmählich schmutzig weiß. In der Lösung ließen sich Cu^{2+} und TiO^{2+} nachweisen. In konz. Salzsäure löste sich Cu_3TiO_4 bereits in der Kälte unter Bildung einer gelben Lösung, aus der nach kurzer Zeit TiO_2 auszufallen begann. In der Lösung ließen sich Cu^{2+}, Cu^{+} sowie wenig TiO^{2+} identifizieren. Gegenüber Basen war Cu_3TiO_4 völlig resistent. Obwohl es bei Raumtemperatur an Luft unbeschränkt haltbar war, erwies sich Cu_3TiO_4 doch nur als metastabil. Ab 600°C überzog es sich an Luft unter Zusammenbacken rasch mit einer mattgrauen Schicht und zerfiel unter Gewichtszunahme zu CuO und TiO_2. Oberhalb 800°C entstand reiner Rutil, bei

darunterliegenden Temperaturen ein Gemisch aus Rutil, Anatas und Brookit. Cu_3TiO_4 war an Luft erst ab ca. 1040°C stabil. Im Gegensatz dazu konnte es im Vakuum ohne Zerfall mehrere Tage bei 950°C belassen werden. Offensichtlich war die Stabilität des Cu_3TiO_4 stark vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung abhängig. Diese Zusammenhänge werden später (siehe Abschnitt C) genauer erläutert werden.

B.2 Zur Struktur von α- und β-Cu_3TiO_4

B.2.1 Bestimmung der Stöchiometrie

Gemische von CuO und TiO_2 in verschiedenen Einwaagen wurden verrieben und im offenen Rose-Tiegel wie unter B.1.1 beschrieben zur Reaktion gebracht. Nur bei einem Mischverhältnis von CuO : TiO_2 = 3 : 1 traten bei der röntgenographischen Analyse keine Interferenzen der Ausgangsprodukte oder von Folgeprodukten (Cu_2O) auf. Damit war zunächst gesichert, daß sich CuO und TiO_2 im Verhältnis 3 : 1 an der Verbindung beteiligten.
Aus der Tatsache, daß Cu_3TiO_4 beim Tempern an Luft unter Gewichtszunahme in die Ausgangsstoffe CuO und TiO_2 zerfiel, folgte weiter, daß die Bildungsreaktion nur unter O_2-Abgabe vor sich gehen konnte. Die Messung des sich entwickelnden Sauerstoffs war in der unter C.2.1 beschriebenen Gleichgewichtsapparatur möglich. Dazu wurde ein sorgfältig verriebenes Gemisch aus 0.75 mmol CuO und 0.25 mmol

TiO_2 in der evakuierten Apparatur 3 Tage auf 1000°C erhitzt. Gemäß der Reaktion

$$3\ CuO + TiO_2 = Cu_3TiO_4 + 1/2\ O_2$$

sollten sich 0.125 mmol O_2 bilden. Gefunden wurde eine Entwicklung von 0.126 mmol O_2. Das Produkt war reines ß-Cu_3TiO_4, so daß dessen Zusammensetzung damit zweifelsfrei bestätigt war.
Nun hatten die erwähnten Temperversuche ergeben, daß die Sauerstoffaufnahme bei Gemischen aus α- und ß-Cu_3TiO_4 stets dem für eine Stöchiometrie Cu_3TiO_4 zu erwartenden Wert entsprach. Demnach war zu vermuten, daß auch die neben dem ß-Cu_3TiO_4 vorliegende α-Phase eine Summenformel Cu_3TiO_4 besaß. Eine endgültige Bestätigung war jedoch erst von einer Strukturbestimmung zu erwarten.

B.2.2 Bestimmung der Gitterkonstanten

Wie schon eingangs angedeutet, spielten bei der Indizierung der Guinierdiagramme und damit der Bestimmung der Gitterdimensionen Einkristalle eine wichtige Rolle. Die verschiedenen untersuchten Einkristalle wurden aus Gemischen von α- und ß-Cu_3TiO_4 isoliert. Dabei erwies sich, daß beide Phasen untereinander ausgeprägte Neigung zu Parallelverwachsungen besaßen. Erst nach Durchmusterung einer größeren Anzahl von Proben gelang es, separate Einkristalle der beiden Phasen aufzufinden. Durch Gandolfi-

aufnahmen ließ sich deren Identität mit den mikrokristallinen Proben bestätigen. Aus Weissenbergaufnahmen konnten die genäherten Gitterkonstanten bestimmt werden, die an Hand der nun vollständig indizierbaren Guinierdiagramme verfeinert wurden (siehe Anhang, Tabelle 17). Die verfeinerten Gitterkonstanten waren für

α-Cu_3TiO_4 : $a = b = 304.0$ pm; $c = 1719.0$ pm
$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

β-Cu_3TiO_4 : $a = b = 304.0$ pm; $c = 1145.9$ pm
$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Die Tatsache, daß die Winkel und a- und b-Achsen identisch waren und daß darüber hinaus die Längen der c-Achsen im Verhältnis 2 : 3 standen, ließ auf eine enge strukturelle Verwandtschaft schließen.

B.2.3 Strukturbestimmung des β-Cu_3TiO_4

Ein Kristall von β-Cu_3TiO_4 wurde mittels Schwenkaufnahmen röntgenographisch justiert. Weissenbergaufnahmen schienen zunächst nach Umzeichnung eher auf ein orthorhombisches Kristallsystem mit den genäherten Achsen b = 305 pm (Drehachse), a = 526 pm und c = 1150 pm hinzudeuten; die Auslöschungen wiesen auf die Raumgruppe Cmcm hin. Da aber zwischen a und b die Beziehung

$$a = b \cdot \sqrt{3}$$

bestand, war es auf Grund des Zusammenhangs zwischen hexagonaler und orthohexagonaler Elementarzellenmetrik möglich, die Zelle auch hexagonal aufzustellen, da gilt:

$$a_{orthohexagonal} = a_{hexagonal}$$
$$b_{orthohexagonal} = a_{hexagonal} \cdot \sqrt{3}$$
$$c_{orthohexagonal} = c_{hexagonal}$$

Nach Umindizierung, Prüfung auf Auslöschungen und Intensitätenvergleich ergab sich als Raumgruppe P $6_3/mmc$ - D^4_{6h}. Nun konnte der Kristall an einem automatischen Einkristall-Diffraktometer (Fa. Siemens, Mo-Kα-Strahlung, Zr-Filter, $\theta \leq 40^\circ$) vermessen werden[11]. Von 879 Reflexen wurden erst diejenigen, bei denen das Verhältnis von Untergrundintensität zu Reflexintensität den Wert 0.7 überschritt, dann alle symmetrieabhängigen ausgesondert. Es verblieben für die Strukturbestimmung 82 symmetrieunabhängige Intensitätswerte.

Zunächst wurden nun mit Hilfe des Programmsystems von G.M. Sheldrick[12] 3 Schnitte durch den Pattersonraum parallel v w gelegt (u = 0.0; 0.33; 0.66). Die gefundenen symmetrieunabhängigen Maxima, die auf den Nullpunktspeak (= 999) skaliert sind, finden sich auf der folgenden Seite (Tabelle 1).

Tabelle 1: ß-Cu_3TiO_4: Koordinaten und Höhe der Patterson-Maxima

u	v	w	Höhe
0	0	0	146
0	0	0.50	372
0.33	0.66	0.25	410
0.33	0.66	0.50	255
0.66	0.33	0.25	395
0.66	0.33	0.50	240

Die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle wurde mit Z = 1 ermittelt; folglich waren in dem zu erstellenden Strukturmodell von ß-Cu_3TiO_4 2 Cu^+, 1 Cu^{2+}, 1 Ti^{4+} und 4 O^{2-} unterzubringen. Die schweren Atome konnten unter Berücksichtigung der Patterson-Maxima großer Intensität lokalisiert werden, und zwar in den Punktlagen 2 a mit 0, 0, 0; 0, 0, 0.50 und in 2 c mit 0.33, 0.66, 0.25; 0.66, 0.33, 0.75. Die Interkombination dieser beiden Punktlagen ergab genau die gefundenen Patterson-Maxima.

Tabelle 2: ß-Cu_3TiO_4: Interkombination der Punktlagen der schweren Atome

2 c \ 2 a	0, 0, 0	0, 0, 0.5
0.33, 0.66, 0.25	0.33, 0.66, 0.25	0.33, 0.66, 0.75
0.66, 0.33, 0.75	0.66, 0.33, 0.75	0.66, 0.33, 0.25

Für die Entscheidung, welche Punktlage nun von Cu^+ und welche von Cu^{2+}/Ti^{4+} zu besetzen war, halfen einige einfache strukturchemische Überlegungen weiter. Es war bekannt, daß Cu^+ mit Sauerstoff wie etwa im Cu_2O[13] eine hantelförmige, Cu^{2+} und Ti^{4+} hingegen wie im CuO[14] oder TiO_2[15] eine verzerrte oder reguläre oktaedrische Koordination bevorzugten. Diese Bedingung konnte nur erfüllt werden, wenn Cu^{2+}/Ti^{4+} statistisch über die Punktlage 2 a verteilt wurden, während Cu^+ die Punktlage 2 c besetzte. Für die 4 O^{2-} stand dann die Punktlage 4 f zur Verfügung mit $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$ und $\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z$. Aus dem schwachen Patterson-Maximum bei 0, 0, 0.16 und dem z-Parameter der Cu^+-Ionen ($z_{Cu^+} = 0.25$) ergab sich

$$z_{O^{2-}} = z_{Cu^+} - 0.16 = 0.09$$

Mit diesem Strukturvorschlag wurden nun in mehreren Least-Squares-Zyklen zunächst die z-Parameter, dann die isotropen Temperaturfaktoren, die Lagebesetzungszahlen und schließlich für Cu^+ und O^{2-} die anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Für die statistisch verteilten Cu^{2+}/Ti^{4+} erschien eine anisotrope Verfeinerung nicht sinnvoll. Eine abschließende Differenzfourier-Synthese blieb praktisch konturlos, so daß bei einem R-Wert von 7.4% die kristallographischen Daten von ß-Cu_3TiO_4 gesichert sind (Tabelle 3). Die daraus berechneten Atomabstände und Winkel zeigt Tabelle 4; die beobachteten und berechneten F-Werte sind im Anhang, Tabelle 18 gegenübergestellt.

Tabelle 3: Kristallographische Daten von ß-Cu_3TiO_4 +)

Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	$P\,6_3/mmc - D_{6h}^4$
Elementarzelle:	a = 304.0(4) pm
	c = 1145.9(4) pm
	c/a = 3.7694
Volumen der EZ:	$91.6 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten/EZ:	1

Besetzte Punktlagen:

2 Cu^+	in 2 c	0.33,0.66,0.25; 0.66,0.33,0.75
1 Cu^{2+} / 1 Ti^{4+}	in 2 a	0,0,0; 0,0,0.5 (statistisch)
4 O^{2-}	in 4 f	0.33,0.66,z; 0.66,0.33,0.5+z
		0.66,0.33,$\bar{z}$; 0.33,0.66,0.5-z
	z = 0.0898(14)	

Temperaturfaktoren (isotrop):

Cu^{2+}	U = 0.0241(12)
Ti^{4+}	U = 0.0102(12)

Temperaturfaktoren (anisotrop):

	$U_{13} = U_{23} = 0$
Cu^+	$U_{11} = U_{22} = U_{12} = 0.0472(25)$
	$U_{33} = 0.0165(17)$
O^{2-}	$U_{11} = U_{22} = U_{12} = 0.0743(141)$
	$U_{33} = 0.0057(66)$

R-Wert: 7.4 %

+) in Klammern: Standardabweichung

Fortsetzung Tabelle 3:

Besetzungsfaktoren:			
Cu^{+}	0.0823(9)	=	98.8 %
O^{2-}	0.1619(66)	=	97.1 %
Cu^{2+}	0.421(5)	=	101.0 %
Ti^{4+}	0.0421(5)	=	101.0 %

Tabelle 4: Atomabstände und Winkel im ß-Cu_3TiO_4

Abstände [pm]	ß-Cu_3TiO_4	Vergleich
Cu^{+} - 2 O^{2}	183	184 in Cu_2O
M^{3+} - 6 O^{2} +)	203	195 in CuO
		194,199 in Rutil
		194,196 in Anatas
O - 6 O	304	304 in Anatas
		296 in Rutil
O - 3 O	270	
O - 1 O	367	
Cu^{+} - 6 Cu^{+}	304	
M^{3+} - M^{3+}	304	
Cu^{+} - 6 M^{3+}	336	
Winkel [o]		
O - Cu^{+} - O	180.00	
Cu^{+} - O - M^{3+}	120.36	
O - M^{3+} - O	96.70	
O - M^{3+} - O	83.30	

+) $M^{3+} = Cu^{2+}/Ti^{4+}$

B.2.4 Strukturbestimmung des α-Cu_3TiO_4

Aus einem kristallinen Gemisch von α- und ß-Cu_3TiO_4 wurde ein Kristall von α-Cu_3TiO_4 ausgelesen und mittels Schwenkaufnahmen röntgenographisch justiert. Weissenberg-aufnahmen zeigten, daß der Kristall zwar ausschließlich aus α-Cu_3TiO_4 bestand, daß er aber der Reflex- und Intensitätenabfolge nach offenbar verzwillingt war. Bei hexagonaler Aufstellung der Elementarzelle gehorchte ein Teil der Reflexe der Interferenzbedingung für obverse rhomboedrische Symmetrie

$$-h + k + l = 3n$$

der andere Teil erfüllte die reverse Rhomboederbedingung

$$h - k + l = 3n.$$

Die Reflexe 00l und hhl, die beiden Bedingungen gehorchten, fielen bei der vorliegenden Verzwillingung zusammen. Ein Intensitätsvergleich entsprechender Reflexpaare zeigte, daß der obverse Anteil den reversen übertraf. Die Auslöschungen ließen als mögliche Raumgruppen R3, $R\bar{3}$, R3m, R32 und $R\bar{3}m$ zu; als Arbeitsgrundlage wurde daher die höchstsymmetrische, nämlich $R\bar{3}m$ gewählt.

Zur Bestimmung der Struktur des α-Cu_3TiO_4 sollte nur der obverse Anteil des Kristalls herangezogen werden. Zunächst wurden jedoch an einem Vierkreis-Diffraktometer der Fa. Siemens (AED, Mo-Kα-Strahlung, Zr-Filter, $\theta \leq 40^\circ$) 423 Reflexe vermessen, die beiden Rhomboederbedingungen gehorchten. Dann wurden alle Intensitätswerte, deren Verhältnis zur Untergrundintensität 0.7 überstieg, und alle

Daten, die nicht der obversen Rhomboederbedingung genügten, ausgesondert. Von den verbliebenen 327 Reflexen wurden zur weiteren Strukturbestimmung 84 symmetrieunabhängige Intensitätswerte herangezogen. In diesem Datensatz waren auch die hhl- und 00l-Reflexe enthalten, die im Anfangsstadium der Strukturbestimmung noch berücksichtigt werden sollten. Zuerst wurden drei Schnitte parallel vw bei u = 0.0, u = 0.33 und u = 0.66 durch den Pattersonraum (hexagonale Aufstellung) gezogen. Die resultierenden Maxima sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: α-Cu_3TiO_4: Koordinaten und Höhe der Patterson-Maxima

u	v	w	Höhe
0	0	0.50	925
0	0	0.40	123
0	0	0.10	149
0.33	0.66	0.17	860
0.33	0.66	0.06	118
0.33	0.66	0.27	108
0.66	0.33	0.83	866
0.66	0.33	0.72	111
0.66	0.33	0.94	129

Die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle betrug 1.5; also waren 3 Cu^+, 3 Cu^{2+}/Ti^{4+} und 6 O^{2-} unterzubringen. Für die schweren Atome kamen offensichtlich nur die Punktlagen 3 a und 3 b in Frage, da ihre Interkombinati-

onen genau die Lage des Patterson-Maxima mit den größten Intensitäten angaben.

Tabelle 6: α-Cu_3TiO_4: Interkombination der Punktlagen der schweren Atome

3b \ 3a	0 0 0	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$
0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{6}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{5}{6}$
$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{6}$	0 0 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{6}$
$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{5}{6}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{5}{6}$	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{5}{6}$	0 0 $\frac{1}{2}$

Dann blieb für die Sauerstoffatome die Punktlage 6 c mit 0,0,z und 0,0,$\bar{z}$; der z-Parameter war den schwachen Peaks des Pattersonschnittes zu entnehmen und sollte einen Wert zwischen 0.10 und 0.11 besitzen. Damit war die Punktlage 3 a linear, die Punktlage 3 b oktaedrisch durch O^{2-} koordiniert. Ähnliche strukturchemische Überlegungen wie beim ß-Cu_3TiO_4 führten zu einer Besetzung von 3 a mit Cu^+ und 3 b statistisch mit 1.5 Cu^{2+} und 1.5 Ti^{4+}. Ausgehend von diesem Strukturvorschlag wurde der Sauerstoffparameter verfeinert; ein R-Wert von 16 % bestätigte die Überlegungen. Daher konnten auch die hhl- und 00l-Reflexe ausgesondert werden, so daß für die weiteren Rechnungen noch 56 symmetrieunabhängige Intensitätsdaten zur Verfügung standen. Nun wurde erneut der Lageparameter und dann die isotropen Temperaturfaktoren und Besetzungsfaktoren in mehreren Least-Squares-Zyklen verfeinert und abschließend die Temperaturfaktoren von Cu^+ und O^{2-} anisotrop freigegeben. Der

R-Wert belief sich dann auf 8.4 %; eine Differenzfouriersynthese ergab keine nennenswerte Restelektronendichte mehr. Damit standen nach Berechnung der Atomabstände und Winkel die nachfolgend aufgeführten kristallographischen Daten für α-Cu_3TiO_4 fest (Tabelle 7). Ein Vergleich der beobachteten und der berechneten F-Werte findet sich im Anhang, Tabelle 19.

Tabelle 7: Kristallographische Daten von α-Cu_3TiO_4 (hexagonale Aufstellung) +)

Kristallsystem:		trigonal-rhomboedrisch
Raumgruppe:		$R\bar{3}m - D_{3d}^5$
Elementarzelle:		a = 304.0(4) pm
		c = 1719.3(4) pm
		c/a = 5.6556
Volumen der EZ:		$137.6 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten/EZ:		1.5
Besetzte Punktlagen:		
3 Cu^+	in 3 a	0,0,0
1.5 Cu^{2+} 1.5 Ti^{4+}	in 3 b	0,0,0.5 (statistisch)
6 O^{2-}	in 6 c	0,0,z
		$0,0,\bar{z}$
	z = 0.1075(22)	
Temperaturfaktoren (isotrop):		
Cu^{2+}	U = 0.0369(42)	
Ti^{4+}	U = 0.0028(21)	

+) in Klammern Standardabweichung

Fortsetzung Tabelle 7:

Temperaturfaktoren (anisotrop):		
	$U_{13} = U_{23} = 0$	
Cu^{+}	$U_{11} = U_{22} = U_{12} = 0.0477(28)$	
	$U_{33} = 0.0210(18)$	
O^{2-}	$U_{11} = U_{22} = U_{12} = 0.0656(116)$	
	$U_{33} = 0.0185(72)$	
Besetzungsfaktoren:		
Cu^{+}	0.0796(12)	= 95.5 %
O^{2-}	0.1729(67)	= 103.7 %
Cu^{2+}	0.0402(7)	= 96.5 %
Ti^{4+}	0.0402(7)	= 96.5 %
R-Wert:	8.4 %	

Tabelle 8: Atomabstände und Winkel im α-Cu_3TiO_4

	Abstände [pm]
Cu^{+} - 2 O	185
M^{3+} - 6 O +)	203
O - 6 O	304
O - 3 O	269
O - 1 O	369
Cu^{+} - 6 Cu^{+}	304
M^{3+} - 6 M^{3+}	304
Cu^{+} - 6 M^{3+}	336

+) $M^{3+} = Cu^{2+}/Ti^{4+}$

Fortsetzung Tabelle 8:

Winkel [°]	
O - Cu^{+} - O	180.0
Cu^{+} - O - M^{3+}	120.11
O - M^{3+} - O	96.98
O - M^{3+} - O	83.02

B.2.3 Beschreibung der Strukturen von α- und ß-Cu_3TiO_4

Die Strukturen des α- und ß-Cu_3TiO_4 weisen große Ähnlichkeit untereinander auf. Beide bestehen aus Schichten von O-Cu^{+}-O-Hanteln, die so gepackt sind, daß für α-Cu_3TiO_4 die Hantelschichtfolge ABCA..., für ß-Cu_3TiO_4 die Hantelschichtfolge ABA... resultiert. Die zwischen den Hantelschichten entstehenden Oktaederlücken werden statistisch von Cu^{2+} bzw. Ti^{4+} besetzt, die Tetraederlücken bleiben unbesetzt. Für die Sauerstoffatome ergibt sich eine Abfolge aa bb cc aa.. (α-Cu_3TiO_4) bzw. aa bb aa.. (ß-Cu_3TiO_4). Cu^{+} ist also durch den Sauerstoff hantelförmig koordiniert (Koordinationszahl 2), Cu^{2+} bzw. Ti^{4+} oktaedrisch (Koordinationszahl 6); der Sauerstoff ist tetraedrisch von Cu^{+} bzw. Cu^{2+}/Ti^{4+} umgeben. Aus den Atomabständen wird ersichtlich, daß das Oktaeder um Cu^{2+}/Ti^{4+} trigonal verzerrt ist (siehe hierzu B.4.1). Damit stellt α-Cu_3TiO_4 eine quaternäre Variante der Delafossit($CuFeO_2$)-Struktur[16,17] und ß-Cu_3TiO_4 eine hexa-

gonale Stapelvariante davon dar (s. hierzu auch B.4.2).

Abbildung 1: Gegenüberstellung der Strukturen von α- und ß-Cu_3TiO_4

Aus Gründen der Anschaulichkeit haben beide Elementarzellen verschiedene Orientierung gegeneinander.

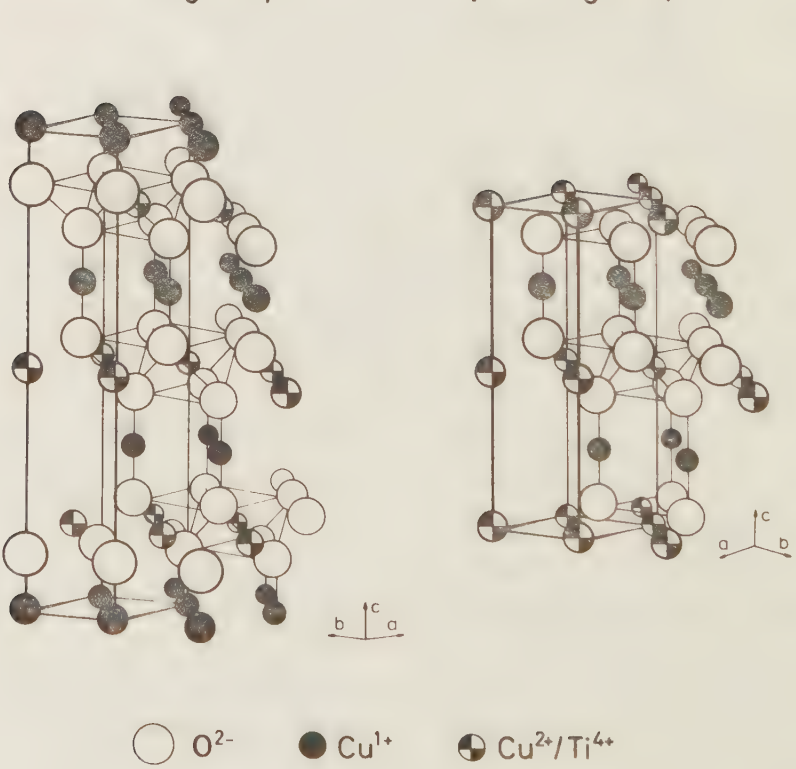
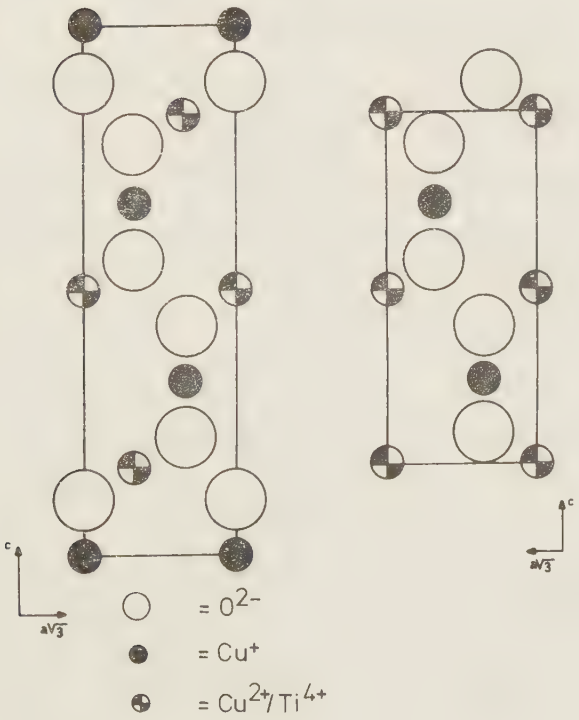


Abbildung 2: Stapelung der O-Cu^{+}-O-Hanteln in α- und ß-Cu_3TiO_4



B.3 Das System $Cu_2^{+}Cu_{1-x}^{2+}Ni_xTiO_4$ $(0 \leq x \leq 1)$

B.3.1 Übersicht

Über die Möglichkeit, innerhalb der Delafossit-Struktur das dreiwertige Kation durch ein zwei- und ein vierwer-

tiges zu ersetzen, berichteten 1962 A. Durif-Varambon und J.C. Joubert[18]. Sie stellten durch Sintern eines entsprechenden Oxidgemisches oberhalb 1050°C ein rhomboedrisches Cu_2NiTiO_4 dar, für dessen Struktur durch Vergleich mit $CuFeO_2$ folgender Vorschlag gemacht wurde[19]:

Kristallsystem:	trigonal-rhomboedrisch
Raumgruppe:	$R\bar{3}m - D_{3d}^5$
Elementarzelle:	a = 301.0 pm
	c = 1725.0 pm

Besetzte Punktlagen:

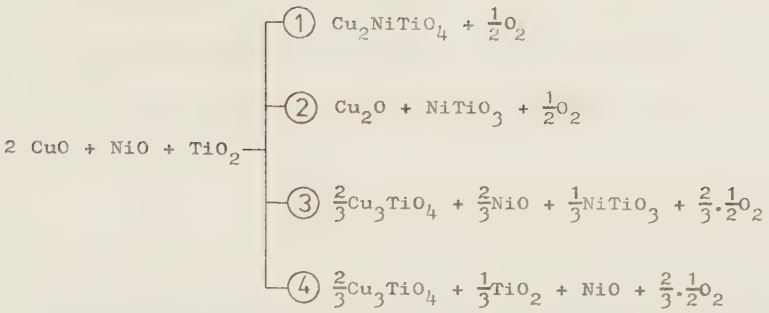
3 Cu^+	in 3 a	0,0,0
1.5 Ni^{2+} 1.5 Ti^{4+}	in 3 b	0,0,0.5
6 O^{2-}	in 6 c	0,0,z
		0,0,$\bar{z}$
	z wie in $CuFeO_2$	= $\frac{1}{9}$

Weitere Angaben über etwaige Nebenreaktionen und die röntgenographische Charakterisierung des Produktes fehlten. Daher wurde diese Verbindung und ihre strukturellen Beziehungen zu α- und ß-Cu_3TiO_4 erneut untersucht.

B.3.2 Darstellung und Strukturbestimmung von "Cu_2NiTiO_4"

B.3.2.1 Ausgangspunkt

Für die Reaktion eines Gemisches von 2 CuO, NiO und TiO_2 waren verschiedene Grenzfälle denkbar:



Vorversuche zeigten, daß der Reaktionsverlauf durch die Reaktionstemperatur beeinflußt wurde. Bei Temperaturen oberhalb 1100°C war Reaktion (2) bevorzugt: Über eine Schmelze bildeten sich ausschließlich Cu_2O und $NiTiO_3$. Bei Temperaturerniedrigung konnten die Reaktionen als Festkörperreaktionen über die möglichen Wege (1), (3) und (4) verlaufen, deren röntgenographische Unterscheidung wegen der ähnlichen Gitterkonstanten des Cu_3TiO_4 und des Cu_2NiTiO_4 nicht leicht war. Da sich jedoch bei einer Reaktion nach (1) eine größere Menge Sauerstoff entwickelte als nach (3) oder (4), konnte durch Messung des entstandenen Sauerstoffs festgestellt werden, über welchen Weg und wie vollständig die Reaktion verlief. Daher wurden die Versuche zur Darstellung von Cu_2NiTiO_4 in der Gleichgewichtsapparatur für isothermen Abbau durchgeführt.

B.3.2.2 Darstellung des "Cu_2NiTiO_4"

Eine Mischung aus 0.5 mmol CuO und je 0.25 mmol NiO und TiO_2 wurde sorgfältig in einer Achatreibschale verrieben und in einem Sinterkorundschiffchen in der Apparatur für isothermen

Abbau bei 1000°C zur Reaktion gebracht. Die verwendeten Substanzen waren jeweils Merck'sche p.a.-Präparate; CuO und TiO_2 waren mehrere Tage in Sauerstoffatmosphäre bei 800°C bzw. 1000°C geglüht, das NiO war zur Entfernung überschüssigen Sauerstoffs 4 Tage im Vakuum bei 1000°C vorgeglüht. Dann sollten sich bei Reaktion nach (1) 0.125 mmol O_2 entwickeln, bei Reaktion nach (3) oder (4) 0.0833 mmol O_2. Gefunden wurden 0.119 mmol O_2 im Gasraum. Röntgenographisch ließen sich im mikrokristallinen Rückstand wenig $NiTiO_3$ und NiO nachweisen; Hauptprodukt war "Cu_2NiTiO_4". Mit diesem experimentellen Befund war nur ein Reaktionsverlauf vereinbar, bei dem eine Phase entstand, die noch Kupfer im zweiwertigen Zustand enthielt. Aus einer einfachen Berechnung folgte, daß das so hergestellte "Cu_2NiTiO_4" noch einen Anteil von 1.4 % CuO aufwies und darum genauer als $Cu_2^{1+}Cu_{0.014}^{2+}Ni_{0.986}TiO_4$ zu formulieren war. Auch bei weitgehender Variation von Druck und Temperatur wurde nie die theoretisch errechnete Sauerstoffabgabe und damit quantitative Reaktion festgestellt. Folglich mußte immer ein geringer Anteil Sauerstoff an Cu^{2+} gebunden bleiben. Der Einfachheit halber wird $Cu_2^{1+}Cu_{0.014}^{2+}Ni_{0.986}^{2+}TiO_4$ im folgenden als "Cu_2NiTiO_4" bezeichnet werden.

B.3.2.3 Strukturbestimmung und -beschreibung des "Cu_2NiTiO_4"

Das Guinierdiagramm einer nach B.3.2.2 hergestellten Probe von "Cu_2NiTiO_4" ließ sich nach Aussondern der

Linien von NiO und $NiTiO_3$ rhomboedrisch mit den Achsen (hexagonale Aufstellung) a = 301.1 pm und c = 1723.0 pm indizieren (siehe Tab. 17). Mit einem Guinier-Zählrohrdiffraktometer (Cu $K\alpha_1$) wurde nun ein Bereich von $5^\circ \leq \theta \leq 49^\circ$ vermessen und durch Planimetrieren die relativen Reflexintensitäten ermittelt. Zur Strukturbestimmung wurden die F-Werte von 14 Reflexen herangezogen (siehe Anhang E.1.4). Für die Standardabweichung σ wurde der Wert 2 angesetzt, da sich dann die Werte für $\frac{\sigma F}{F}$ in dem sinnvollen Bereich von 0.1 bis 0.01 bewegten. Auf Grund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten und der Auslöschungen mit denen des α-Cu_3TiO_4 wurde als Raumgruppe $R\bar{3}m$ angenommen und die Punktlagen 3 a mit 3 Cu^+, 3 b mit 3 $Ni^{2+}/Ti^{4+}/Cu^{2+}$ und 6 c mit 6 O^{2-} besetzt. Eine Verfeinerung des z-Parameters, der isotropen Temperaturfaktoren und der Besetzungsfaktoren erbrachte einen R-Wert von 6.2 %. Damit besitzt "Cu_2NiTiO_4" diesselbe, von der Delafossit-Struktur abgeleitete Struktur wie α-Cu_3TiO_4 mit Schichten aus O-Cu^+-O-Hanteln, Stapelfolge ABC... und $Ni^{2+}/Ti^{4+}/Cu^{2+}$ statistisch über die von den Hanteln gebildeten Oktaederlücken verteilt (siehe hierzu B.2.3.3). Einen Vergleich der Atomabstände und Winkel im "Cu_2NiTiO_4" und α-Cu_3TiO_4 bringt Tabelle 10. Die beobachteten und berechneten F-Werte sind im Anhang, Tabelle 20 gegenübergestellt.

Tabelle 9: Kristallographische Daten von "Cu_2NiTiO_4" (hexagonale Aufstellung) +)

Kristallsystem:	trigonal-rhomboedrisch
Raumgruppe:	R $\bar{3}$ m - D^5_{3d}
Elementarzelle:	a = 301.1(1) pm
	c = 1723.0(5) pm
	c/a = 5.7224
Volumen der EZ:	$135.3 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten/EZ:	1.5
Besetzte Punktlagen:	
3 Cu^+	in 3 a 0,0,0
1.5 Ni^{2+}/Cu^{2+} 1.5 Ti^{4+}	in 3 b 0,0,0.5 (statistisch)
6 O^{2-}	in 6 c 0,0,z
	0,0,$\bar{z}$
	z = 0.1084(36)
Temperaturfaktoren (isotrop):	
Cu^+	U = 0.0543(52)
Ni^{2+}/Cu^{2+}	U = 0.0264(85)
Ti^{4+}	U = 0.0029(83)
O^{2-}	U = 0.0089(95)
Besetzungsfaktoren:	
Cu^+	0.0823(24) = 98.8 %
Ni^{2+}/Cu^{2+}	0.0439(23) = 105.5 %
Ti^{4+}	0.0414(25) = 99.5 %
O^{2-}	0.1761(109) = 105.7 %
R-Wert:	6.2 %

+) in Klammern: Standardabweichung

Tabelle 10: Atomabstände und Winkel in "Cu_2NiTiO_4" und α-Cu_2TiO_4

Abstände [pm]	"Cu_2NiTiO_4"	α-Cu_2TiO_4
[illegible] - 2 O	187.5	185.0
[illegible] - 6 O [+])	200.9	[illegible]
[illegible]	301.1	304.0
[illegible]	266.3	269.0
[illegible]	375.0	369.0
[illegible]	301.1	304.0
[illegible]	301.1	304.0
[illegible]	336.6	336.6
Winkel [°]		
[illegible]	180.0	180.0
[illegible]	120.08	120.11
[illegible]	97.03	96.98
[illegible]	82.97	83.02

[illegible] = Ni^{2+} / Ti^{4+} / Cu^{2+} ("Cu_2NiTiO_4")
bzw. Cu^{2+} / Ti^{4+} (α-Cu_2TiO_4)

B.3.3 Ersatz von Cu^{2+} durch Ni^{2+} in α- und ß-Cu_3TiO_4

B.3.3.1 Experimentelles

Die Versuche wurden teils nach B.3.2.2 in der Gleichgewichtsapparatur, teil im offenen System durchgeführt. Stöchiometrische Einwaagen von CuO, NiO und TiO_2 entsprechend der Formel $Cu_2Cu_{1-x}Ni_xTiO_4$ wurden sorgfältig verrieben und zu Tabletten von 8 mm Durchmesser und 2 - 3 mm Dicke gepreßt. Diese wurden in offenen Rose-Tiegeln 24 Stunden auf 1040°C erhitzt und anschließend so oft erneut verrieben, gepreßt und erhitzt, bis sich röntgenographisch kein Cu_2O oder CuO mehr nachweisen ließ bzw. sich deren Anteil am Reaktionsgut nicht mehr änderte. In der Gleichgewichtsapparatur wurden die Proben so lange geglüht, bis der Sauerstoffdruck konstant blieb. Nach weiterem 24-stündigem Glühen wurde das System dann abgeschreckt.

B.3.3.2 Ergebnisse

Da die Reaktionen entweder unvollständig verliefen oder von Nebenreaktionen ($NiTiO_3$) überlagert waren, können hier allenfalls qualitative Aussagen gemacht werden: Bei einer Einwaage entsprechend x = 0 (siehe oben) entstand unter Gleichgewichtsbedingungen nur hexagonales ß-Cu_3TiO_4 (a = 304.0 pm), bei x = 1 ausschließlich rhomboedrisches Cu_2NiTiO_4 (a = 301.1 pm), das noch einen geringen Anteil von Cu^{2+} enthielt. Bei den dazwischen

liegenden Einwaagen entstanden rhomboedrisches α - und hexagonales ß-$Cu_2Cu_{1-x}Ni_xTiO_4$ nebeneinander, und zwar sank der Anteil des letzteren mit steigendem x. Der Anteil des eingebauten NiO entsprach nicht der Einwaage; so wurde beispielsweise bei x = 0.50 neben geringen Anteilen Cu_2O und $NiTiO_3$ ein α-$Cu_2Cu_{1-x}Ni_xTiO_4$ mit den Gitterkonstanten a = 302.1 pm und c = 1721 pm und deutlich weniger ß-$Cu_2Cu_{1-x}Ni_xTiO_4$ mit a = 302.2 pm und c = 1148 pm gefunden. Aus den a-Achsen folgte bei Anwendung der Vegard'schen Regel[20] ein NiO-Anteil von x = 0.62 für die hexagonale, und x = 0.66 für die rhomboedrische Phase.

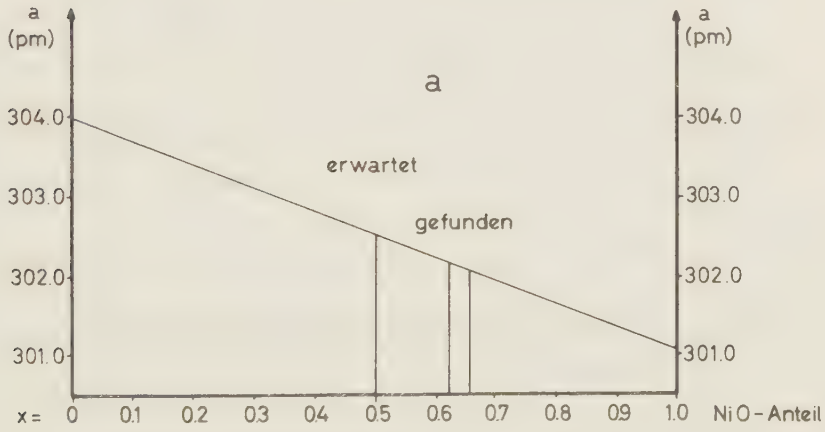


Abbildung 3: Vergleich der gemäß der Einwaage erwarteten und tatsächlich gefundenen a-Achsen im System $Cu_2Cu_{1-x}Ni_xTiO_4$ (α-Phase: x = 0.66; ß-Phase: x = 0.62; Einwaage: x = 0.5)

Die Werte der c-Achsen lagen näher an den erwarteten; allerdings war zu berücksichtigen, daß sich der Einfluß

des Ni^{2+} bei den a-Achsen offenbar (304.0 - 301.1 pm) stärker bemerkbar machte als bei den c-Achsen (1719 - 1723 pm).

Als gesichert konnten daher nur die Aussagen gelten, daß

- sowohl im α-Cu_3TiO_4 als auch im β-Cu_3TiO_4 Cu^{2+} durch Ni^{2+} ersetzt werden konnte, allerdings nicht in gleichem Maß
- in beiden Fällen mit steigendem Ni^{2+}-Anteil sich a verkürzte und c verlängerte, d.h. c/a zunahm
- kein hexagonales "β-Cu_2NiTiO_4" existierte, sondern nur ein "β- $Cu_2Cu_{1-x}Ni_xTiO_4$" mit $0 \leqq x \leqq 0.65$
- bei der rhomboedrischen Verbindung $Cu_2Cu_{1-x}Ni_xTiO_4$ der Bereich $0 \leqq x \leqq 0.986$ durchlaufen wurde.

Warum unter Gleichgewichtsbedingungen bei x = 0 die hexagonale, bei x = 1 die rhomboedrische Phase eindeutig bevorzugt ist, blieb ungeklärt.

B.4 Diskussion

B.4.1 Dynamische Jahn-Teller-Effekte im α- und β-Cu_3TiO_4?

Bei einer Verbindung, die $Cu^{2+}(3d^9)$ in oktaedrischer Umgebung enthält, sollte man auf Grund des Jahn-Teller-Effektes[21] erwarten, daß diese Umgebung durch eine Streckung oder Stauchung in Richtung der vierzähligen Oktaederachse tetragonal verzerrt ist, wodurch die elektronische Entartung aufgehoben werden kann[22]. Im Gegensatz dazu sollte z.B. $Ni^{2+}(3d^8)$ als Jahn-Teller-stabiles

Ion keine derartigen Effekte aufweisen. So ist z.B. die Verbindung $KNiF_3$ mit Perowskitstruktur[23] kubisch, während im $KCuF_3$ die Perowskitstruktur tetragonal verzerrt ist[24]. Allerdings gibt es häufig Fälle, in denen bei Raumtemperatur keine tetragonale Verzerrung der oktaedrischen Umgebung des Cu^{2+}-Ions nachzuweisen ist. Man nimmt dann einen "dynamischen Jahn-Teller-Effekt" an, wobei die lange Vorzugsrichtung eines jeden CuO_6-Polyeders zwischen den drei vierzähligen Oktaederachsen wechselt und so im zeitlichen Mittel ein unverzerrtes Oktaeder resultiert[25]. Bei genügend tiefen Temperaturen lassen sich diese Übergänge einfrieren, und man findet dann einen statischen Jahn-Teller-Effekt.

Im α- und ß-Cu_3TiO_4 lag bei Raumtemperatur, wie ein Vergleich mit der Struktur des "Cu_2NiTiO_4" zeigte, offensichtlich kein statischer Jahn-Teller-Effekt vor; die trigonale Verzerrung der CuO_6-Oktaeder, die bei den Cu- und Ni-Verbindungen auftrat, war wohl auf andere als elektronische Effekte zurückzuführen. Untersuchungen bei tiefen Temperaturen - einerseits differentialthermoanalytisch bis etwa 173 K, andererseits röntgenographisch in einer Simon-Guinier-Kammer bis etwa 80 K - erbrachten ebensowenig Hinweise auf einen Übergang dynamischer - statischer Jahn-Teller-Effekt, wie Versuche geschmolzenes α- und ß-Cu_3TiO_4 in flüssigem Stickstoff abzuschrecken. Gewöhnlich lassen sich solche Übergänge allerdings erst bei erheblich tieferen Temperaturen beobachten, die in den verfügbaren Einrichtungen nicht zu erreichen waren.

Ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt sollte auch an den

anisotropen Temperaturfaktoren (siehe Anhang) des Cu^{2+} erkennbar sein[26]. Dies war jedoch bei dem vorliegenden Problem auszuschließen, da wegen der statistischen Verteilung des Cu^{2+} und Ti^{4+} über dieselbe Punktlage nicht nur die Cu^{2+} in die Berechnung des anisotropen Temperaturfaktors eingingen.

Ebensowenig war der Jahn-Teller-Anteil am anisotropen Temperaturfaktor durch Subtraktion der Faktoren von Cu^{2+}/Ti^{4+} und Ni^{2+}/Ti^{4+} auch nicht in erster Näherung abzuschätzen, da der Datensatz des "Cu_2NiTiO_4" zu einer sinnvollen anisotropen Verfeinerung nicht ausreichte.

Die strukturellen Befunde machen also im α- und ß-Cu_3TiO_4 einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt wahrscheinlich. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung[39], daß ein statischer Jahn-Teller-Effekt erst bei sehr tiefen Temperaturen auftritt, wenn Cu^{2+}-Polyeder in der gleichen Schicht mit Polyedern hochgeladener, stärker strukturbestimmender Kationen (wie hier Ti^{4+}) vernetzt sind.

Im Falle der Delafossit($CuFeO_2$)-Struktur ist darüber hinaus zu berücksichtigen, daß - wie auch im nächsten Abschnitt ausgeführt - dieser Strukturtyp gegenüber einer Variation der oktaedrisch koordinierten Kationen weitgehend unempfindlich ist. Offenbar ist hier das strukturbestimmende Prinzip die Anordnung der $O\text{-}Cu^{+}\text{-}O$-Hanteln.

B.4.2 Zur Strukturssystematik des α- und ß-Cu_3TiO_4

B.4.2.1 Beziehungen zur NaCl- bzw. NiAs-Struktur

Faßt man die Strukturen des α- und ß-Cu_3TiO_4 als verschiedene Packungsvarianten von O-Cu^+-O-Hanteln auf, so ergibt sich - wie bereits beschrieben - eine Stapelfolge ABCA... (α-Cu_3TiO_4) bzw. ABA... (ß-Cu_3TiO_4). Die entstandenen Oktaederlücken werden mit Cu^{2+}/Ti^{4+} besetzt, die Tetraederlücken bleiben frei. Damit ist in beiden Strukturtypen ein Prinzip verwirklicht, das von den Strukturen des NaCl[29,30] bzw. des NiAs[35,36] her bekannt ist. Dort werden Anionenschichten der Abfolge ABCA... (NaCl-Typ) bzw. ABA... (NiAs-Typ) ausgebildet, deren oktaedrische Lücken von den jeweiligen Kationen besetzt sind. Ersetzt man die Anionen durch die hantelförmige Baugruppe O-Cu^+-O, so bleibt zwar die Abfolge der Anionenschichten gleich, es entstehen aber "gestreckte" Varianten der grundlegenden Strukturen. Beim Übergang vom NiAs-Typ zum ß-Cu_3TiO_4 erfolgt die Streckung in Richtung der 6-zähligen Achse, so daß die Raumgruppensymmetrie erhalten bleibt und beide Strukturen die Raumgruppe $P6_3/mmc$ besitzen. Betrachtet man nur die Anordnung der Kationen, so besetzen Cu^{2+}/Ti^{4+} und Nickel sowie Cu^+ und Arsen dieselben Punktlagen und bilden das Grundgerüst der Nickelarsenid-Struktur aus. Die Streckung des NaCl-Typs durch formalen Ersatz der Chloridionen durch O-Cu^+-O-Hanteln erfolgt in Richtung der kubischen Raumdiagonale. Daher bleibt zwar die dreizählige Symmetrie der NaCl-Struktur erhalten, notwendi-

gerweise verschwindet jedoch die Vierzähligkeit und statt der Raumgruppe Fm3m resultiert für α-Cu_3TiO_4 und damit auch für die Delafossit-Struktur die Raumgruppe $R\bar{3}m$. Die beiden Strukturen sind in Abb. 5 gegenübergestellt.

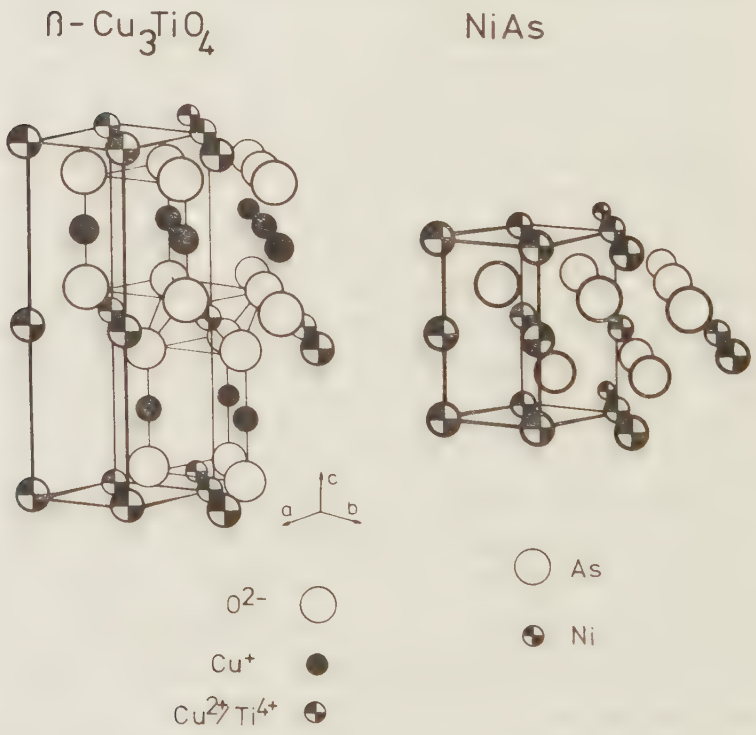


Abbildung 4: Gegenüberstellung der Strukturen von ß-Cu_3TiO_4 und NiAs
Durch Ersatz von As durch die Baugruppe O-Cu^+-O entsteht aus NiAs eine in Richtung der c-Achse "gestreckte" Strukturvariante. Die Raumgruppensymmetrie bleibt erhalten.

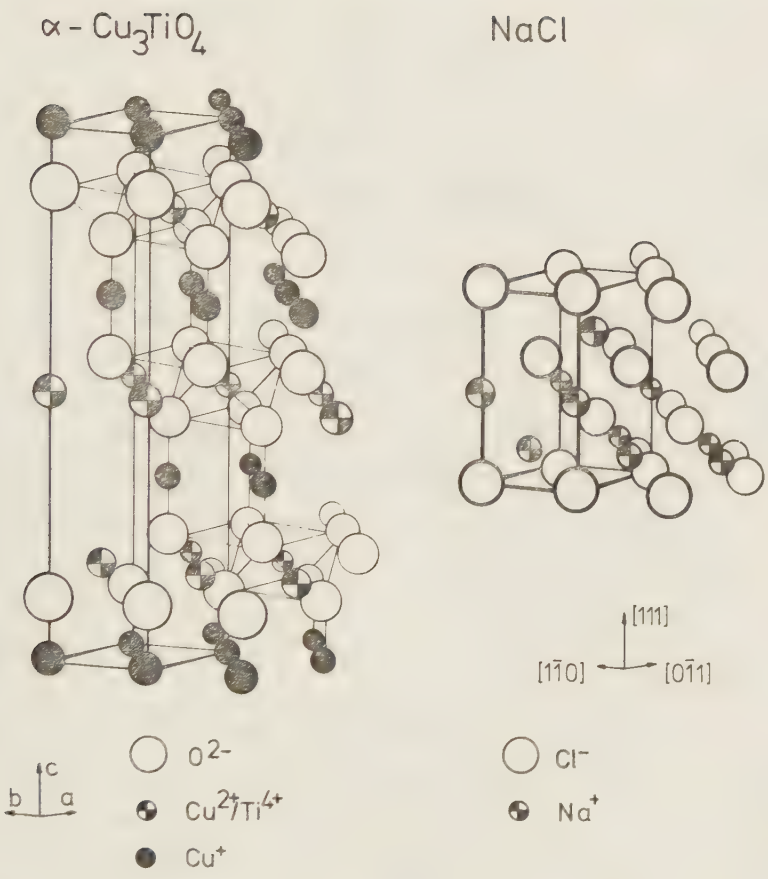


Abbildung 5: Gegenüberstellung der Strukturen von α-Cu_3TiO_4 (bzw. $CuFeO_2$) und NaCl

In beiden Fällen ist aus Gründen der Anschaulichkeit die hexagonale Aufstellung der rhomboedrischen Zelle gewählt. Ersetzt man die Cl^- des NaCl durch die O-Cu^+-O-Baugruppe im α-Cu_3TiO_4 (bzw. $CuFeO_2$), entsteht unter Verlust der vierzähligen Symmetrie eine "gestreckte" Variante der NaCl-Struktur.

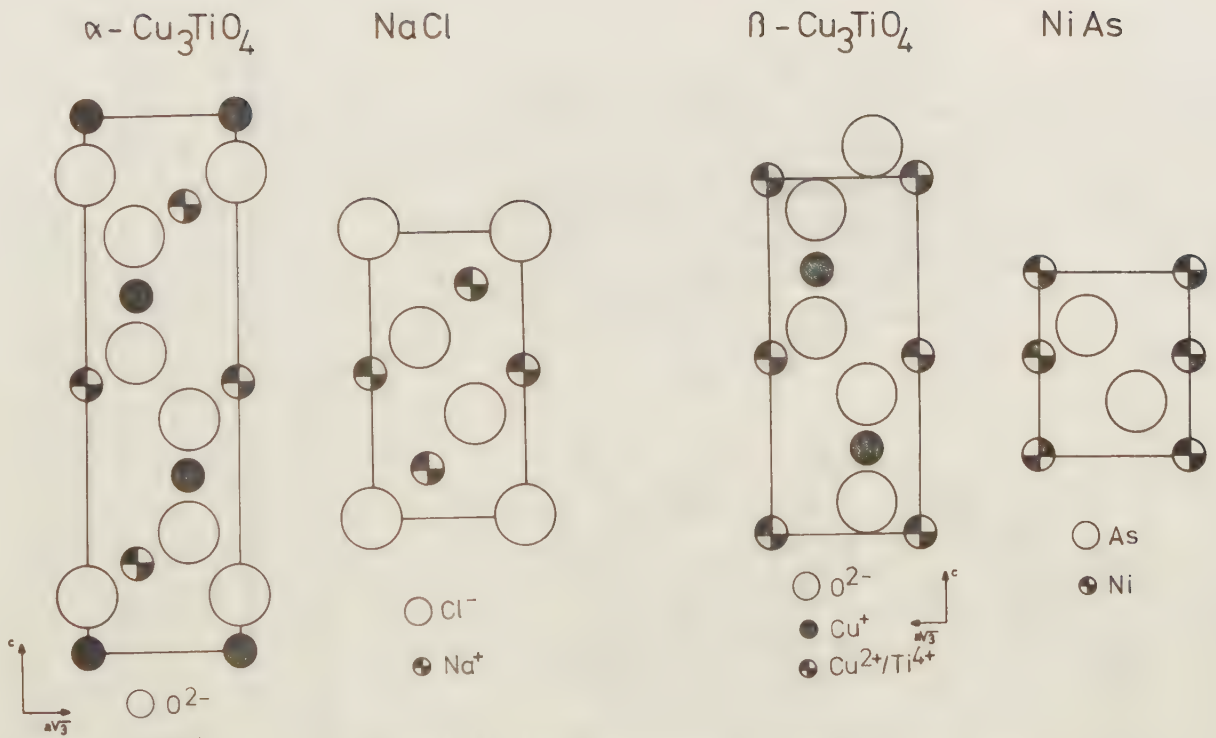


Abbildung 6: Schnitt durch die Elementarzellen von α-Cu_3TiO_4, β-Cu_3TiO_4, NaCl und NiAs (hexagonale Aufstellung der rhomboedrischen Zelle) parallel (110).
Durch Ersatz von Cl^- bzw. As durch $O\text{-}Cu^+\text{-}O$-Hanteln entstehen "gestreckte" Varianten der Ausgangsstrukturen.

B.4.2.2 Beziehungen zu ABX_2-Strukturtypen

Als Variante der Delafossit($CuFeO_2$)-Struktur ist α-Cu_3TiO_4 eng mit α-$NaFeO_2$[27,31] verwandt und läßt sich somit in die Systematik derjenigen ABX_2-Verbindungen einordnen, die sich vom NaCl-Typ[29,30] ableiten. Ersetzt man nämlich das Kation, das die Oktaederlücken der kubisch dichtesten Anionenpackung besetzt, durch zwei verschiedene, gelangt man zu Strukturen mit gleichwertigen (α-$LiFeO_2$[32,37]) oder ungleichwertigen (α-$NaFeO_2$) Kationenschichten.

Der Übergang zur $CuFeO_2$-Struktur gelingt dadurch, daß man Raumgruppe, besetzte Kationenpunktlagen und in etwa auch die Elementarzellenmetrik der α-$NaFeO_2$-Struktur beibehält, während man das Anionengerüst durch Halbierung des z-Parameters der Sauerstoffionen verändert. $CuFeO_2$ und α-$NaFeO_2$ besitzen also nahezu die gleichen Atomparameter[18,33]:

α-$NaFeO_2$	($R\bar{3}m$)		$CuFeO_2$	($R\bar{3}m$)	
3 Na^+	in 3a	0, 0, 0	3 Cu^+	in 3a	0, 0, 0
3 Fe^{3+}	in 3b	0, 0, 0.5	3 Fe^{3+}	in 3b	0, 0, 0.5
6 O^{2-}	in 6c	0, 0, z	6 O^{2-}	in 6c	0, 0, z
		$z = \frac{2}{9}$			$z = \frac{1}{9}$

Der Unterschied liegt nur in der Größe des z-Parameters der Sauerstoffionen. Durch seine Variation wird die ursprünglich verzerrt oktaedrische Koordination beider Kationen und des Anions im α-$NaFeO_2$ so abgewandelt, daß im $CuFeO_2$ ein Kation verzerrt oktaedrisch, das andere hantelförmig, und das Anion teraedrisch koordiniert ist (Abbildung 7 und 8).

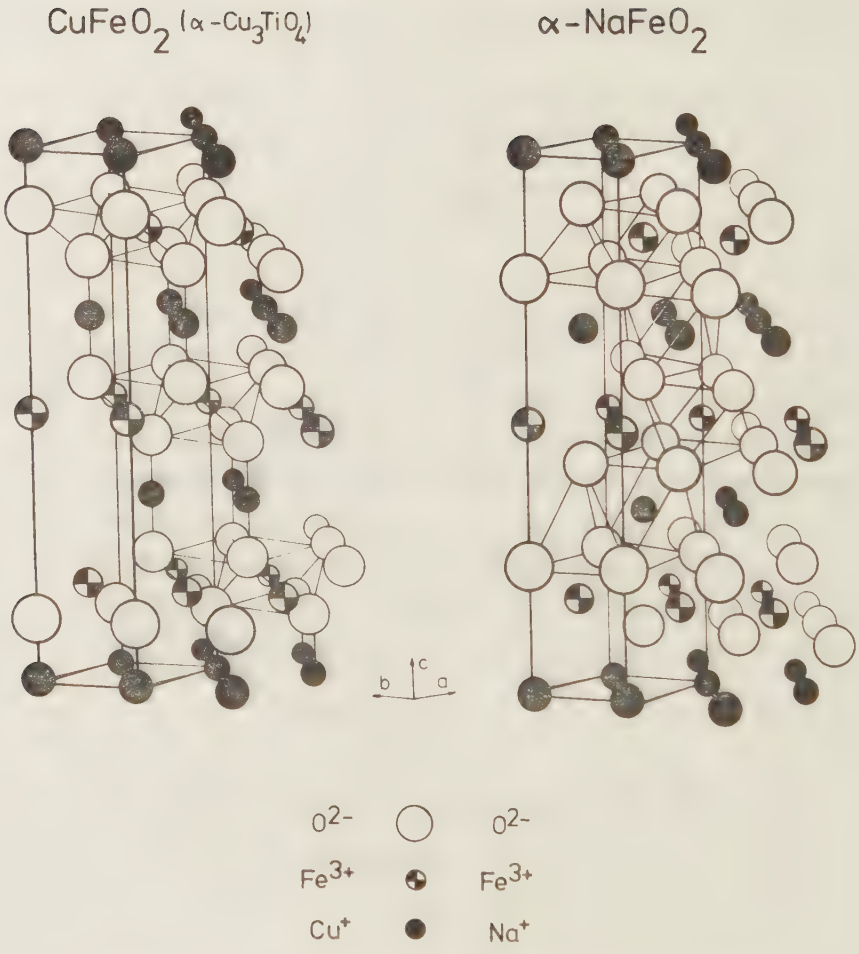


Abbildung 7: Gegenüberstellung der Strukturen von $CuFeO_2$ und α-$NaFeO_2$

In beiden Strukturen besetzen die Kationen die gleichen Punktlagen. Verdoppelung des z-Parameters der Sauerstoffionen verändert die Koordinationszahlen der Kationen und Anionen.

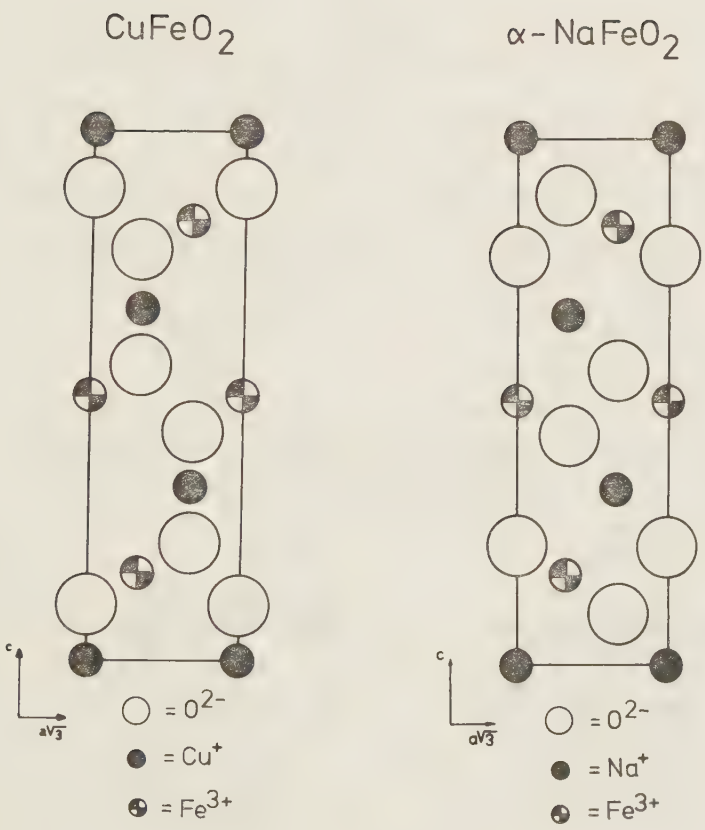


Abbildung 8: Schnitt durch die Elementarzellen von $CuFeO_2$ und α-$NaFeO_2$ parallel (110)

Beide Strukturen besitzen die gleiche Raumgruppe und ähnliche Elementarzellenmetrik. Sie unterscheiden sich nur in der Größe des z-Parameters der Sauerstoffionen, während die Positionen der Kationen identisch sind.

Welcher dieser beiden ABX_2-Strukturtypen verwirklicht wird, hängt vor allem vom jeweiligen einwertigen A-kation ab. Der Einfluß der dreiwertigen B-Kationen bleibt sowohl beim $CuFeO_2$- als auch beim α-$NaFeO_2$-Typ gering. Daher wird die Delafossitstruktur bei einer Vielzahl dreiwertiger Kationen der Haupt- und Nebengruppen und der Seltenen Erden gefunden[17]. Damit wird auch verständlich, warum der Einbau von Cu^{2+}/Ti^{4+} oder $Cu^{2+}/Ni^{2+}/Ti^{4+}$ strukturell ohne großen Einfluß blieb. Offenbar wird die Delafossitstruktur hauptsächlich durch die Anordnung der $O\text{-}Cu^{+}\text{-}O$-Hanteln geprägt.

Verdoppelt man nach demselben Formalismus den z-Parameter des ß-Cu_3TiO_4, so gelangt man zur Struktur der Tieftemperaturmodifikation des $TlInS_2$, dem $TlInS_2$-III[40].

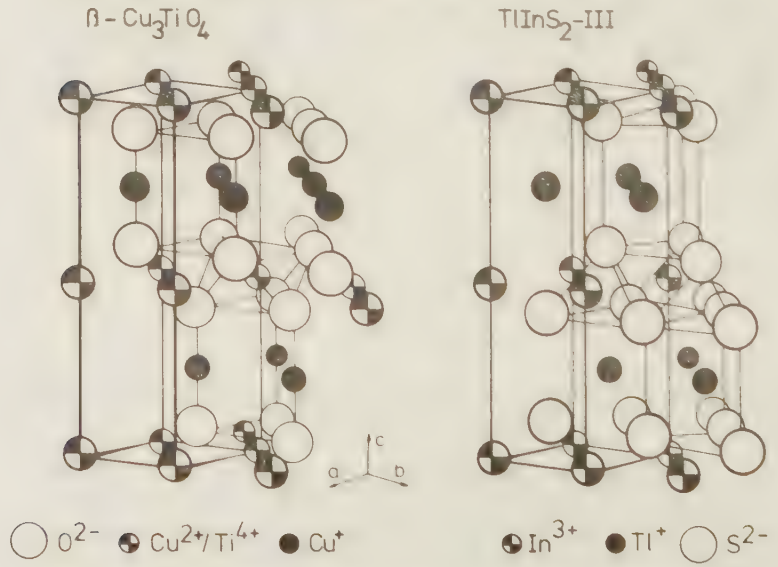


Abbildung 9: Gegenüberstellung der Strukturen von ß-Cu_3TiO_4 und $TlInS_2$-III

Dadurch erhält das im ß-Cu_3TiO_4 hantelförmig koordinierte Kation im $TlInS_2$-III eine trigonal-prismatische Umgebung. Diese Prismen sind so miteinander verbunden, daß für das vorher oktaedrisch umgebene Kation diese Koordination erhalten bleibt.

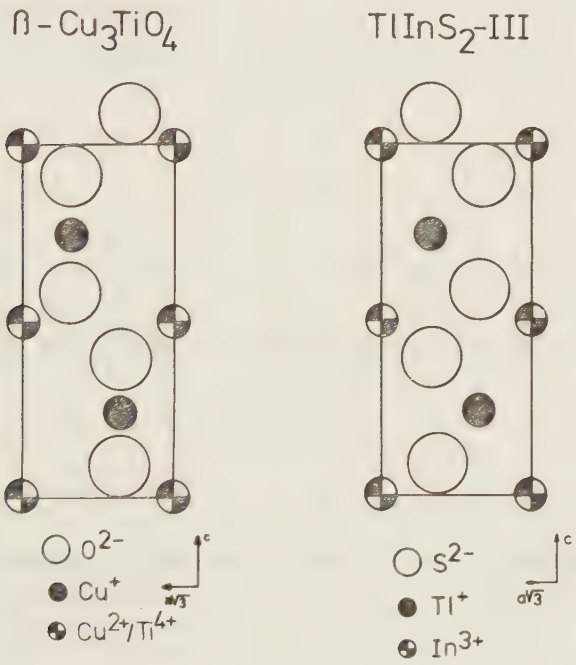


Abbildung 10: Schnitt durch die Elementarzellen von ß-Cu_3TiO_4 und $TlInS_2$-III parallel (110)
Die Kationen behalten ihre Positionen bei, der z-Parameter der Sauerstoffionen im ß-Cu_3TiO_4 wird verdoppelt.

B.4.3 Beziehungen zwischen α- und ß-Cu_3TiO_4 und anderen diskutierten Kupfertitanaten

Ein Vergleich der Beugungsdiagramme von α- und ß-Cu_3TiO_4 mit denen anderer Kupfertitanate läßt erkennen, daß "Cu_3TiO_5"[8] und "$Cu_2Ti_2O_5$"[6] mit ß-Cu_3TiO_4, "Cu_2TiO_3"[5] mit α-Cu_3TiO_4 in allen wichtigen Linienlagen übereinstimmen.

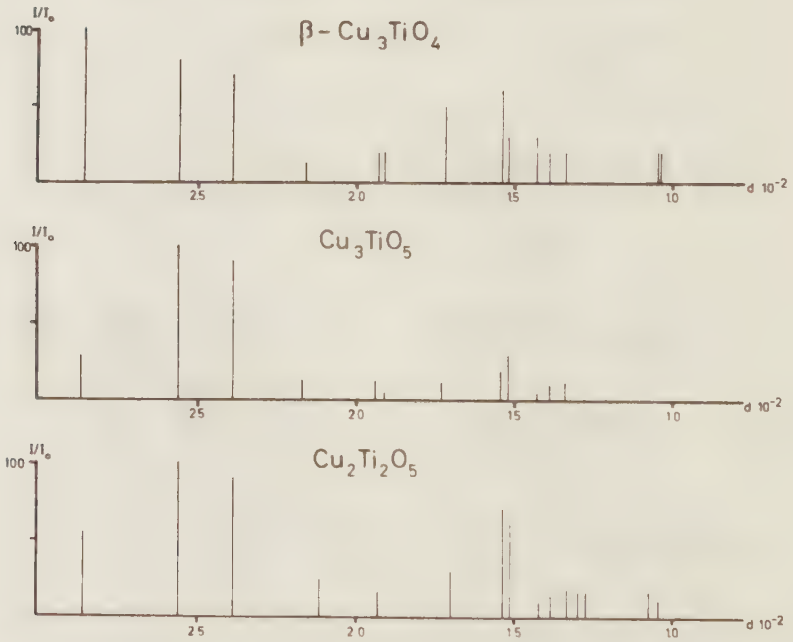


Abbildung 11: Vergleich der Beugungsdiagramme von "Cu_3TiO_5" und "$Cu_2Ti_2O_5$" mit ß-Cu_3TiO_4 (d-Werte in pm)

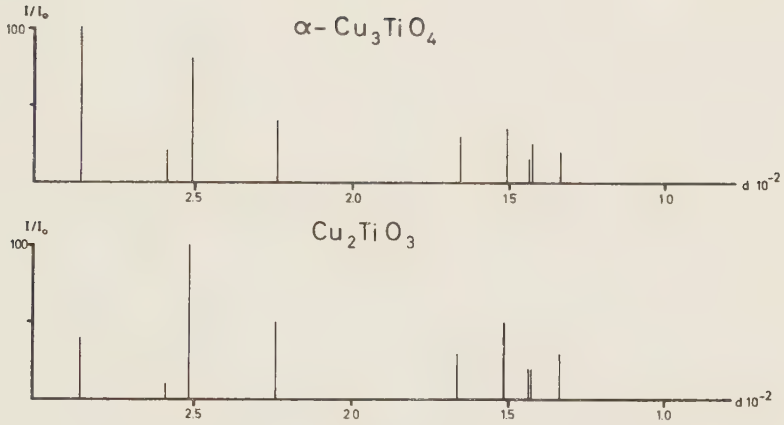


Abbildung 12: Vergleich der Beugungsdiagramme von "Cu_2TiO_3" und α-Cu_3TiO_4 (d-Werte in pm)

α- und ß-Cu_3TiO_4 sind also im Grunde bereits längere Zeit bekannte Verbindungen[38], deren genaue Zusammensetzung nur nicht erkannt worden war.

C Isothermer Abbau im System Cu - Ti - O

C.1 Theoretische Grundlagen

C.1.1 Die Abbaukurven

Die Methode des isothermen Abbaus beruht darauf, daß einer Gasphase, die mit einem Bodenkörper im Gleichgewicht steht, schrittweise bei konstanter Temperatur eine bestimmte Gasmenge entzogen wird. Daraufhin stellt sich in dem System ein neues Gleichgewicht ein, indem der Bodenkörper seinerseits Gas an die Gasphase abgibt. Die Abhängigkeit des sich jeweils ergebenden Gasdrucks vom entsprechenden Zustand des Bodenkörpers läßt sich in sogenannten "Abbaukurven" (auch "Abbauisothermen" oder kurz "Isothermen" genannt) darstellen. Diese Kurven setzen sich aus charakteristischen Bauelementen zusammen:

Parallel zur Abszisse verlaufen die sogenannten "Horizontalen". Diese sind untereinander durch Kurvenstücke verbunden, die mehr oder weniger konkav oder konvex zur Abszissenachse durchgebogen sein können und eine im allgemeinen veränderliche Neigung besitzen. Sie werden als "Schrägabfälle" bezeichnet. Ein Grenzfall davon sind die "Steilabfälle", die innerhalb der Versuchsgenauigkeit senkrecht zur Abszissenachse verlaufen. Wie sich aus

der Form der Abbaukurven Rückschlüsse auf den Zustand des Bodenkörpers ziehen lassen, soll im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

C.1.2 Interpretation der Abbaukurven mit Hilfe der Phasenregel

Der Gleichgewichtszustand kann auf Grund der Gibbs'schen Phasenregel durch die Beziehung zwischen der Anzahl der koexistierenden Phasen und der Komponenten bestimmt werden [58]. Gewöhnlich wird diese Beziehung in der Gleichung

$$P + F = C + 2 \qquad (1.1)$$

zusammengefaßt, wobei P die Anzahl der Phasen, C die Anzahl der Komponenten und F die Freiheit oder die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems repräsentiert. Die Anzahl der Freiheitsgrade ist definiert als die Anzahl der veränderlichen Faktoren Temperatur, Druck und Konzentration der Komponenten, die willkürlich festgelegt werden müssen, um den Zustand des Systems vollständig zu bestimmen [58]. Je nach den Beziehungen, die von Fall zu Fall zwischen den koexistierenden Phasen herrschen, können die verschiedenen Systeme in invariante, univariante, bivariante und multivariante Systeme eingeteilt werden. Sie sollten, je nach Zugehörigkeit, ein einheitliches, charakteristisches Verhalten zeigen. Dies sei im folgenden an den Abbauisothermen des ternären Systems Cu - Ti - O untersucht.

C.1.2.1 Univarianz im ternären System Cu - Ti - O

Das System Cu - Ti - O baut sich aus 3 Komponenten auf; gemäß der Phasenregel müssen im univarianten Bereich K + 1 = 4 Phasen koexistieren, also neben der aus praktisch reinem Sauerstoff bestehenden Gasphase noch 3 kondensierte Phasen. Da dann der Dampfdruck nur noch eine Funktion der Temperatur ist, muß bei isothermer Arbeitsweise die zugehörige Abbaukurve einen horizontalen Verlauf haben. Die Zusammensetzung der drei auf einer Horizontalen koexistierenden, kondensierten Phasen kann im isothermen Phasendreieck ermittelt werden [59]. Dazu wird in einem gleichseitigen Dreieck mit den Koordinaten Atom-% Cu, Atom-% Ti, Atom-% O die sogenannte Lauflinie eingetragen, auf der der jeweilige isotherme Abbau verläuft. Diese ist, da während eines Versuchs das Verhältnis Atome Cu : Atome Ti konstant bleibt, eine Gerade, die von der Sauerstoffecke ausgeht und die gegenüberliegende Seite in einem entsprechenden Punkt trifft. Auf den Lauflinien der jeweiligen Versuche wird die Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers am Anfang und Ende des univarianten Bereichs markiert. Die Markierungen müssen dann ein Dreieck bilden, dessen Eckpunkte die Zusammensetzung der Bodenphasen angeben.

C.1.2.2 Bivarianz im ternären System Cu - Ti - O

Nach der Phasenregel koexistieren in diesem Fall eine Gasphase und zwei kondensierte Phasen. Da der Sauerstoffdruck nicht mehr allein von der Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung des Bodenkörpers abhängig ist, resultiert für die Abbaukurve ein Schrägabfall oder, als Grenzfall davon, ein Steilabfall. Ein Schrägabfall tritt auf, wenn von den zwei kondensierten Phasen zumindest eine ihre Zusammensetzung ändert, und demnach eine gewisse Phasenbreite besitzt. Ein Steilabfall ist hingegen dann zu erwarten, wenn zwei univariante Phasenfelder unmittelbar aneinandergrenzen und somit zwei kondensierte Phasen ohne Phasenbreite, also mit praktisch konstanter Zusammensetzung koexistieren. Ein bivariantes Phasenfeld hat im isothermen Phasendreieck die Form eines Dreiecks, wenn sich die Zusammensetzung nur einer Phase ändert. Die Phase konstanter Zusammensetzung liegt dann in einem Eckpunkt des Dreiecks, die Phase veränderlicher Zusammensetzung auf einer Dreiecksseite. Ändert sich die Zusammensetzung beider kondensierter Phasen, so kann das Phasenfeld Dreiecks- oder Rechtecksform annehmen.

C.1.2.3 Trivarianz im ternären System Cu - Ti - O

Mit der Gasphase steht dann eine Bodenphase veränderlicher Zusammensetzung im Gleichgewicht, und für die Abbaukurve ergibt sich, wie bei Bivarianz, ein Schrägabfall. Man kann jedoch trotzdem entscheiden, ob man sich in einem bivarianten oder trivarianten Gebiet bewegt: Man konstruiert im isothermen Phasendreieck Cu - Ti - O anhand der Abbaukurven und Lauflinien die Sauerstoffisobaren. Verlaufen diese gerade, ist das Phasenfeld bivariant; sind diese gekrümmt, ist das Phasenfeld trivariant, da es in diesem Fall keine Konoden gibt.

C.1.3 Chemisches Grundgleichgewicht - verschobenes chemisches Gleichgewicht

Ein univariantes System zeichnet sich dadurch aus, daß mit der Temperatur auch der Gleichgewichtsdruck festgelegt ist. Man beobachtet nun, daß durch den Zusatz von Begleitstoffen der Gleichgewichtsdruck nach oben oder unten verschoben werden kann, daß also ein "Grundgleichgewicht" in ein "verschobenes Gleichgewicht" übergeführt wird[60]. Das für die vorliegende Arbeit wichtige Grundgleichgewicht ist

$$4\ CuO_{(fest,\ rein)} = 2\ Cu_2O_{(fest,\ rein)} + O_{2(gasf.)} \qquad (1.2)$$

Geht wenigstens einer der am Grundgleichgewicht beteiligten Stoffe in eine Verbindung, einen Mischkristall, oder

eine Adsorption ein oder ist er einem Feinteiligkeitseffekt unterworfen, so erhält man ein verschobenes chemisches Gleichgewicht. Aus dem "Grundsystem" ist ein "verschobenes System" geworden, z.B.

$$4\ CuO_{(fest,\ gelöst)} = 2\ Cu_2O_{(fest,\ rein)} + O_{2(gasf.)} \quad (1.3)$$

Dann gilt für das Grundsystem

$$K_P = \frac{P_{Cu_2O}^{\ 2} \cdot P_{O_2}}{P'^{\ 4}_{CuO}} \quad (1.4)$$

und für das verschobene System

$$K_P = \frac{P'^{\ 2}_{Cu_2O} \cdot P'_{O_2}}{P'^{\ 4}_{CuO}} \quad (1.5)$$

Bei gleicher Temperatur folgt durch Division:

$$P_{O_2} = \frac{P_{Cu_2O}^{\ 2} \cdot P_{O_2} \cdot P'^{\ 4}_{CuO}}{P'^{\ 2}_{Cu_2O} \cdot P^{\ 4}_{CuO}} \quad (1.6)$$

Führt man die Aktivitäten von CuO und Cu_2O ein mit

$$a_{Cu_2O} = \frac{P'_{Cu_2O}}{P_{Cu_2O}} \quad \text{und} \quad a_{CuO} = \frac{P'_{CuO}}{P_{CuO}}$$

$$\text{so ist } P'_{O_2} = P_{O_2} \cdot \frac{a^4_{CuO}}{a^2_{Cu_2O}} \quad (1.7)$$

Tritt Cu_2O als reiner, fester Stoff wie in der Grundreaktion auf, kann seine Aktivität = 1 gesetzt werden.

Dann gilt $$p'_{O_2} = p_{O_2} \cdot a^4_{CuO} \qquad (1.8)$$

Je nachdem, ob also die Aktivität des CuO

$$a_{CuO} > 1$$
$$a_{CuO} = 1$$
$$a_{CuO} < 1$$

ist, ist eine Verschiebung des Grundgleichgewichts nach höheren oder niedrigeren Gleichgewichtsdrücken zu erwarten. Umgekehrt kann bei Kenntnis der Gleichgewichtsdrücke des Grundsystems und des verschobenen Systems die Aktivität des CuO bestimmt werden[62].

$$a_{CuO} = \sqrt[4]{\frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}}} \qquad (1.9)$$

Es ist leicht einzusehen, daß ein ebenso starker Einfluß auf das Gleichgewicht ausgeübt wird, wenn mit dem Begleitstoff Verbindungsbildung eintritt. Dann wird der Gleichgewichtsdruck erhöht, wenn die Verbindung mit dem Zerfallsprodukt gebildet wird. Der Gleichgewichtsdruck sinkt, wenn Verbindungsbildung mit dem Ausgangsstoff eintritt. Die quantitativen Beziehungen lassen sich mit Hilfe der Gibbs'schen Freien Energien folgendermaßen darlegen[62]:

Grundgleichgewicht (1):

$$6\ CuO = 3\ Cu_2O + \tfrac{3}{2}\ O_2 \qquad \Delta F^\circ_1$$

verschiebende Reaktion (2):

$$2\ Cu_2O + 2\ Cu\ O + 2\ TiO_2 = 2\ Cu_3TiO_4 \qquad \Delta F_2^\circ$$

verschobenes Gleichgewicht (3):

$$6\ CuO + 2\ TiO_2 = 3\ Cu_2O + 2\ TiO_2 + \tfrac{3}{2}\ O_2 \qquad \Delta F_3^\circ$$

Dann ist $\Delta F_3^\circ = \Delta F_1^\circ + \Delta F_2^\circ$

mit $\Delta F_1^\circ = -RT \ln K_{P_1}$

und $\Delta F_2^\circ = -RT \ln K_{P_2}$

$$\Delta F_3^\circ = -RT\ (\ln K_{P_1} + \ln K_{P_2})$$

Aus den Messungen für das Grundgleichgewicht (1) und das verschobene Gleichgewicht (3) lassen sich aus deren Temperaturabhängigkeit die kalorischen Daten des Vorganges (2) ermitteln.

Ein besonders interessantes Verhalten ist dann zu erwarten, wenn der seltene Fall eintritt, daß sowohl Ausgangsprodukt als auch Zerfallsprodukt mit dem Begleitstoff eine Verbindung bilden.

1.4 Druck-Temperaturabhängigkeit univarianter Bereiche

Für eine chemische Reaktion

$$r_1\ R_1 + r_2\ R_2 + \ldots = q_1\ Q_1 + q_2\ Q_2 + \ldots + g\ G \qquad (1.9)$$

r_i, q_i, g: Molzahlen der Reaktionsteilnehmer

R_i, Q_i : Reaktionsteilnehmer

G : reaktionsbeteiligtes Gas

bei der die Stoffe R_i und Q_i fest oder flüssig und dabei in reiner oder gelöster Form auftreten können, gilt im Gleichgewicht:

$$K_P = \frac{[a_{Q_1}]^{q_1} \cdot [a_{Q_2}]^{q_2} \cdots [p_G]^{g}}{[a_{R_1}]^{r_1} \cdot [a_{R_2}]^{r_2} \cdots} \qquad (1.10)$$

a_Q, a_R sind die Aktivitäten der Reaktionspartner

p_G ist der Gleichgewichtspartialdruck des Gases G

K_P ist die Gleichgewichtskonstante. Sie ist (unter bestimmten Voraussetzungen) nur eine Funktion der Temperatur.

Genügen die kondensierten festen Phasen bestimmten - vorher festzulegenden - Standardbedingungen[63], so können ihre Aktivitäten = 1 gesetzt werden, und man erhält

$$K_P = P_{O_2}\ (atm.) \qquad (1.11)$$

Ist die Änderung ΔZ einer Zustandsgröße Z bei Ablauf einer chemischen Reaktion unter Standardbedingungen in einem geschlossenen System die sog. Standardreaktionsgröße ΔZ_T^o, so gilt

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_P$$

$$= -2.303\ RT \log P_{O_2}\ (atm.) \qquad (1.12)$$

R = allgemeine Gaskonstante

Da aber auch

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o \quad \text{ist,}$$

ergibt sich

$$\log P_{O_2\,(atm.)} = \frac{\Delta H_T^o}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S_T^o}{2.303R} \qquad (1.13)$$

ΔH_T^o = Standardenthalpie

ΔS_T^o = Standardentropie der Reaktion

ΔH_T^o und ΔS_T^o sind im allgemeinen bei heterogenen Gasgleichgewichten näherungsweise über Bereiche von mehreren hundert Kelvingraden konstant.

Dann ist

$$\log P_{O_2(atm.)} = A \cdot \frac{1}{T} + B \qquad (1.14)$$

A = constant

B = constant

Trägt man also $\log P_{O_2\,(atm.)}$ gegen $\frac{1}{T}$ auf, so sollte sich eine Gerade ergeben. Aus deren Steigung kann man nach

$$\Delta H_T^o = -2.303 \cdot R \cdot A \qquad (1.15)$$

die Standardenthalpie,

aus dem absoluten Glied nach

$$\Delta S_T^o = 2.303 \cdot R \cdot B \qquad (1.16)$$

die Standardentropie

der Reaktion ermitteln. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß dies nur für einen bestimmten Temperaturbereich gilt.

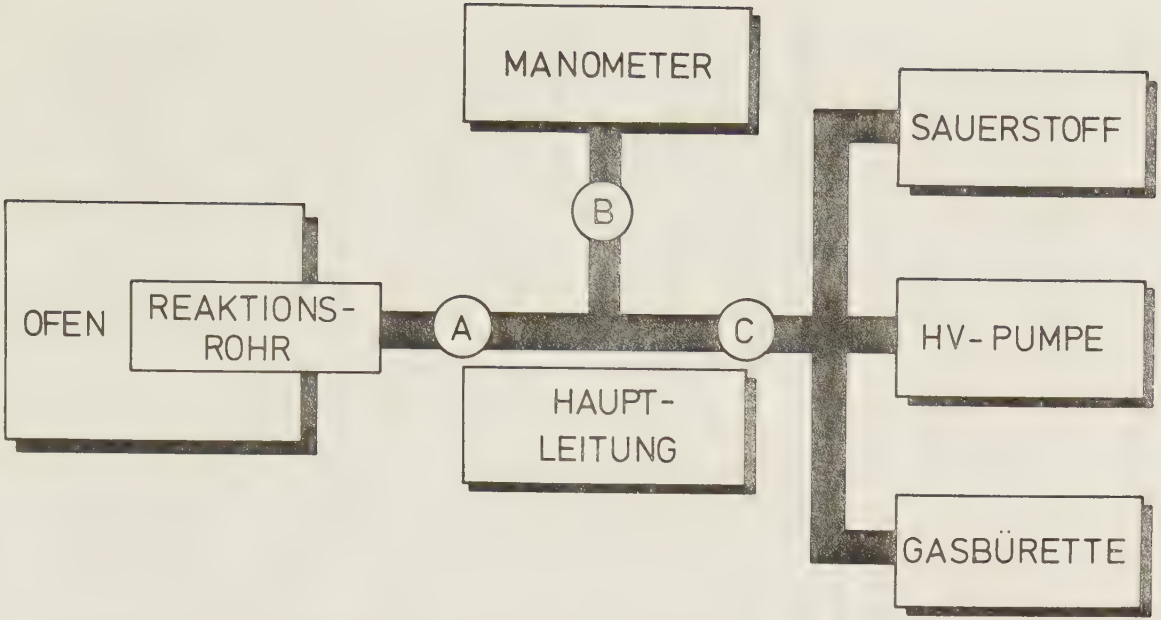


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Gleichgewichtsapparatur für isothermen Abbau

C.2 Versuchsmethodik

C.2.1 Die Apparatur

Die zu den Messungen benutzte Apparatur geht in ihrer Grundkonzeption auf die von R. Schenck und Th. Dingmann [64] und später von N.G. Schmahl und O. Werber[65] sowie von N.G. Schmahl und F. Müller [9] beschriebene Anordnung zurück (siehe Abb. 13). Sie besteht aus dem Reaktionsrohr, einem 35 cm langen Quarzrohr mit 15 mm Durchmesser, in das zur Einführung eines Thermoelements ein 22 cm langes Quarzrohr (Durchmesser 4 mm) vakuumdicht eingeschmolzen ist, um eine Temperaturmessung direkt am Ort der Probe zu ermöglichen. Das Reaktionsrohr ist über einen Quarzschliffkern mit einem sogenannten Young-Hahn (A) verbunden, der den Reaktionsraum von der "Hauptleitung" trennt, einem 25 cm langen Glasrohr (Durchmesser 14 mm), das von einem weiteren Young-Hahn (C) begrenzt ist. An die Hauptleitung ist über einen Young-Hahn (B) ein Quecksilber-U-Rohr-Manometer angeschmolzen, das einen Druckbereich von 0 - 300 Torr umfaßt. Hahn C trennt die Hauptleitung von einem System von Dreiwege-Vakuumhähnen, an die eine Gasflasche mit hochgereinigtem Sauerstoff zur Einstellung bestimmter O_2-Drücke, eine Gasbürette zur volumetrischen Eichung der Hauptleitung und des Reaktionsrohres sowie ein Pumpstand mit Drehschieber- und Hochvakuumölpumpe angeschlossen ist. Die Gasbürette hat ein Volumen von

110 cm^3, die Teilungseinheit der ca. 60 cm langen Skala ist 0.2 cm^3. Das obere Ende ist mit der Apparatur, das untere mit einem Niveaugefäß verbunden; als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber. Die Gasbürette ist von einem Glasmantel umgeben und kann über einen Thermostaten auf die Eichtemperatur von 20°C thermostatisiert werden. Zur Evakuierung der Apparatur dient ein Pumpstand der Firma Edwards, bestehend aus einer Drehschieberpumpe "Speedivac" und einer Öldiffusionspumpe "Diffstak". Die Vakuummessung an den Pumpenköpfen geschieht über Hochvakuummeßgeräte "Pirani 10", Meßbereich 3 - 10^{-3} Torr und "Penning 8", Meßbereich 10^{-2} - 10^{-7} Torr.

Die Apparatur wird durch einen beweglichen Rohrofen RoK 3/30 mit 30 mm Durchmesser und 30 cm Länge der Firma Heraeus beheizt, der einfach über das Reaktionsrohr geschoben werden kann. Er ist zur besseren Temperaturkonstanz mit einem zylinderförmigen Metallkern aus hochzunderfestem Edelstahl (Klöckner 4762, temperaturbeständig bis 1200°C) versehen. Der Zylinder ist bei 29 mm Durchmesser 30 cm lang und besitzt auf eine Tiefe von 17 cm eine Bohrung mit 16 mm Durchmesser, um das Reaktionsrohr aufzunehmen. Zur Temperaturregelung dient ein thyristorgesteuertes Regelgerät, das bei 1000°C eine Temperaturkonstanz von $\pm$ 1°C gewährleistet. Die Ofentemperatur wird mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermoelementes, die Temperatur der Probe mittels eines PtRh-Pt-Thermoelementes gemessen. Um 1000°C Probentemperatur zu

erreichen, muß der Ofen auf ca. 1020°C aufgeheizt werden. Ein bei dieser Temperatur in Richtung der Ofenachse aufgenommenes Temperaturprofil ergab für die "Zone konstanter Temperatur" im Inneren des Ofens eine Länge von 4 cm, wenn man einen Temperaturgradienten von 0.25°C/cm als vernachlässigbar ansieht. Die zur Aufnahme der Proben verwendeten Schiffchen aus Sinterkorund (Degussit Al 23 der Firma Degussa) passen mit ihren lichten Abmessungen Länge 4 cm, Breite 0.5 cm, Höhe 0.5 cm genau in die Zone konstanter Temperatur und gestatten Einwaagen bis ca. 12 mmol CuO/TiO_2. Sie sind bei 1000°C reaktionsträge genug, um auch nach mehreren Wochen keine nachweisbaren Reaktionen mit CuO einzugehen. Bei 1040°C wurde nach zweiwöchigem Erhitzen teilweise Reaktion nach

$$2CuO + Al_2O_3 = 2CuAlO_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

beobachtet.

C.2.2 Substanzen

Es wurden folgende Substanzen verwendet:

1.) CuO

Hierbei handelte es sich um ein Merck-Präparat "Kupfer(II)-oxid, gepulvert, zur Analyse". Obwohl die Substanz röntgenographisch rein war, stellte sich heraus, daß sie noch einen geringen Anteil Cu_2O enthielt. Daher wurde sie in einem Korundschiffchen bei 800°C und 300 Torr O_2-Druck so lange geglüht, bis keine weitere Sauerstoff-

aufnahme feststellbar war. Dies dauerte im allgemeinen 24 Stunden.

2.) TiO_2

Das TiO_2 war ebenfalls ein Merck'sches Reinstpräparat. Es wurde in einem Sinterkorundschiffchen bei 1000°C und 300 Torr O_2-Druck bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

3.) O_2

Der Sauerstoff war hochgereinigtes O_2 mit einer Reinheit von 99.995 %. Er wurde sowohl zum Spülen der Apparatur als auch zur Druckvorgabe verwendet.

C.2.3 Arbeitsweise

Ein isothermer Abbau wurde wie folgt durchgeführt: Zunächst wurden die Substanzen im benötigten Mengenverhältnis genau eingewogen und sorgfältig in einer Achatreibschale bis zur vollständigen Durchmischung verrieben, was im allgemeinen nach etwa 30 Minuten der Fall war. Dann wurde das Gemisch in ein vorher im O_2-Strom gewichtskonstant geglühtes und gewogenes Korundschiffchen eingefüllt und erneut gewogen. Der so ermittelte Substanzverlust, der gewöhnlich vernachlässigbar war, wurde nötigenfalls durch Zufügen eines in gleicher Weise hergestellten Gemisches ausgeglichen. Dabei wurde unterstellt, daß der Verlust anteilmäßig auf beide Reaktionspartner entfiel. Nun wurde das Schiffchen mit dem Reaktionsgut in das Reaktionsrohr eingeführt und dieses über den mit Hochvakuum-

silikonfett gedichteten Schliff an die Apparatur angeschlossen. Die Apparatur wurde evakuiert und auf Dichtigkeit geprüft; sodann wurde mit Hilfe der Gasbürette das Volumen von Hauptleitung und Reaktionsraum ermittelt. Nachdem dann mehrmals sorgfältig mit Sauerstoff gespült worden war, wurde schließlich der gewünschte O_2-Druck vorgelegt. Durch dieses Verfahren war es möglich, den isothermen Abbau an jedem beliebigen Punkt der Abbaukurve zu beginnen. Nun wurde das PtRh-Pt-Thermoelement an den Ort der Probe gebracht und der bereits auf Arbeitstemperatur befindliche Ofen über das Reaktionsrohr geschoben, so daß das Schiffchen in die Zone konstanter Temperatur zu liegen kam. Nach ca. 1 Stunde wurde, wenn nötig, die Ofentemperatur nachreguliert und dann für die Dauer eines Versuchs konstant gehalten.

Grundsätzlich wurden dem System mindestens 24 Stunden Zeit zur Gleichgewichtseinstellung gelassen. Änderte sich bei gleichbleibender Raum- und Ofentemperatur der Druck im Reaktionsraum nicht mehr, so herrschte Gleichgewicht, und das System konnte durch schrittweisen Entzug von kleinen Sauerstoffmengen abgebaut werden. Dazu wurde Hahn A geschlossen und aus der Hauptleitung eine beliebige Menge O_2 abgepumpt. Dann wurde Hahn C geschlossen und Hahn A erneut geöffnet. Im System stellte sich nun ein Sauerstoffdruck P_1 ein, der meist nicht dem Gleichgewichtsdruck entsprach. Da das Volumen und die Temperatur des Gasraumes bekannt war, konnte, ideales Verhalten des Gases unterstellt, die Anzahl der im Gasraum befind-

lichen Mole n_1 berechnet werden:

$$n_1 = \frac{P_1 \cdot V_1}{R \cdot T} \qquad (2.1)$$

Der Bodenkörper gab nun bis zur Einstellung des Gleichgewichtsdrucks P_2 Sauerstoff ab. Dann befanden sich im Gasraum n_2 Mole:

$$n_2 = \frac{P_2 \cdot V_2}{R \cdot T} \qquad (2.2)$$

Es müssen verschiedene Volumina berücksichtigt werden, da sich mit dem Druck auch der Manometerschenkelstand ändert. Die Probe hatte folglich $n_2 - n_1 = \Delta n$ Mole an die Gasphase abgegeben. Da der ursprüngliche Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers aus dessen Zusammensetzung und Einwaage bekannt war, ließ sich die jeweils verbliebene Sauerstoffmenge leicht ermitteln.
Wenn dem Reaktionsgemisch die gewünschte Sauerstoffmenge entzogen war, wurde, um dem System Zeit zum Kristallwachstum zu geben, 24 Stunden gewartet. Dann wurde der Ofen entfernt und dadurch das System abgeschreckt. Allerdings wurde trotz der hohen Abkühlgeschwindigkeit von anfangs über 200°C/min. von dem Bodenkörper eine geringe, aber merkliche Menge Sauerstoff wieder aufgenommen. Das Abbauprodukt wurde nun röntgenographisch mittels Guinier- und Zählrohraufnahmen untersucht. Am Ende jedes Versuchs wurde, wenn möglich, durch Rückwaage des Schiffchens die Menge des abgezogenen Gases kontrolliert. Dies war allerdings nicht immer möglich, da länger benutzte Quarzrohre beim Abkühlen an der Innenseite abblätterten und die Proben verunreinigten.

C.3 Das System Cu - Ti - O

C.3.1 Das Grundsystem Cu - O

C.3.1.1 Literaturübersicht

Im Grundsystem Cu - O ist unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen vor allem das Teilsystem CuO - Cu_2O von Bedeutung. CuO, mineralogisch Tenorit, ist eine monokline Verbindung[41,43] (Raumgruppe C2/c, a = 468.37 pm, b = 342.26 pm, c = 512.88 pm, ß = 99.54°), die beim Erhitzen unter Sauerstoffabspaltung zerfällt:

$$4\ CuO_{(fest)} = 2\ Cu_2O_{(fest)} + O_{2(gasf.)} \qquad (2.3)$$

Diese Reaktion setzt bei etwa 780°C ein[44] und führt ohne Mischkristallbildung[45-49] zu einem Eutektikum, für dessen Lage 1080°C und 30 Gew.-% CuO, 70 Gew.-% Cu_2O und 402.3 Torr O_2[48] bzw. im offenen Gefäß 1075°C, 32 Gew.-% CuO, 68 Gew.-% Cu_2O[50] angegeben werden. Das Reaktionsprodukt Cu_2O, mineralogisch Cuprit, ist kubisch (Raumgruppe Pn3m, a = 426.96 pm) und kann nach

$$2\ Cu_2O_{(fest)} = 4\ Cu_{(fest)} + O_{2(gasf.)} \qquad (2.4)$$

weiterreagieren. Der Sauerstoffdruck des Gleichgewichts dieser Reaktion ist jedoch bei 1000°C noch so gering - die Angaben schwanken zwischen $3.7 \cdot 10^{-3}$ Torr[51,52] und $3.979 \cdot 10^{-4}$ Torr[53] (weitere Hinweise[54]) - daß er im folgenden zu vernachlässigen ist, ebenso wie auch der Teildruck von $CuO_{(fest)}$ und $Cu_2O_{(fest)}$[55]. Die Gasphase im

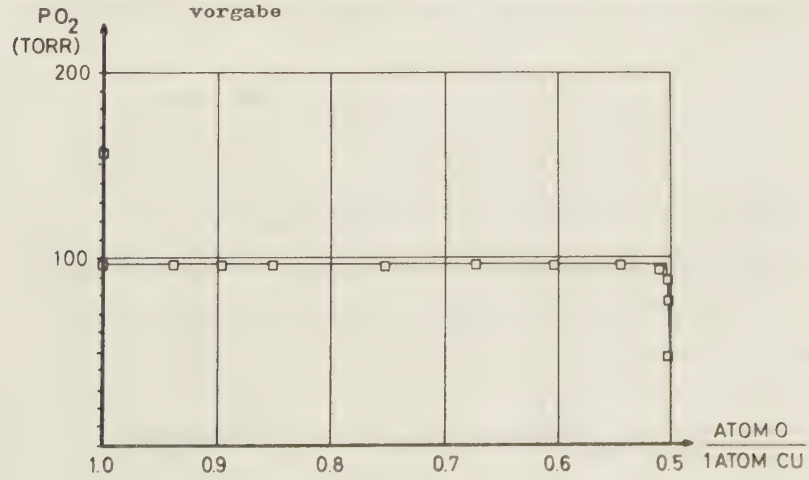
System CuO und Cu_2O besteht demnach aus nahezu reinem Sauerstoff.

CuO und Cu_2O bilden eine Verbindung Cu_4O_3, den Paramelaconit[56] (Raumgruppe $I4_1/amd$, a = 583.7 pm, c = 993.2 pm), der strukturell mit Cuprit und Tenorit verwandt ist. Allerdings konnten Proben von Cu_4O_3 bisher nur in der Natur gefunden werden. Auch in der vorliegenden Arbeit war kein sicherer Hinweis auf ein intermediäres Auftreten von Cu_4O_3 festzustellen.

C.3.1.2 Isothermer Abbau von CuO

In der unter C.2.3 beschriebenen Weise wurden 4 mmol CuO bei 1000°C abgebaut; eine weitere Probe wurde, um die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts festzustellen, bei Temperaturen zwischen 880°C und 1000°C untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 14 und 15 sowie in den Tabellen 21 und 22 (siehe Anhang) dargestellt.

Abbildung 14: Abbauisotherme 4 mmol CuO/1000°C/Sauerstoffvorgabe



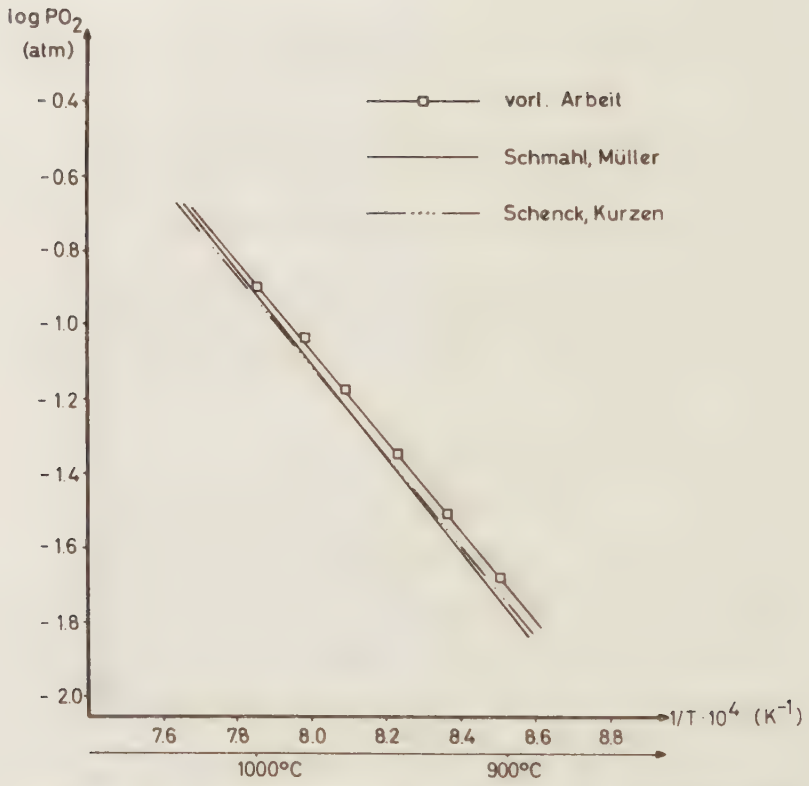


Abbildung 15: Druck-Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts

$$4\ CuO = 2\ Cu_2O + O_2$$

Der Zerfall des CuO nach (2.3) verläuft demnach univariant: Auf einen Steilabfall bei 1 Atom O/1 Atom Cu (= reines CuO) folgt eine lange Horizontale, die bei 0.5 Atom O/1 Atom Cu (= reines Cu_2O) in einen erneuten Steilabfall übergeht. Nach der Phasenregel koexistieren im Gleichgewicht dann drei Phasen, nämlich CuO, Cu_2O und als Gasphase reines O_2. Aus der Druck-Temperaturabhängigkeit des univarianten Gleichgewichts ergibt sich

$$\log P_{O_2}\ (atm.) = -12210.31 \cdot \frac{1}{T} + 8.70$$

und für die Standardenthalpie und -entropie

$$\Delta H_T^o = 55864 \text{ cal}$$
$$\Delta S_T^o = 39.8 \text{ cal/K} \quad (1153K < T < 1273K)$$

Für diesselbe Reaktion fanden N.G. Schmahl und F. Müller[9]

$$\Delta H_T^o = 60200 \text{ cal}$$
$$\Delta S_T^o = 43.2 \text{ cal/K}$$

H.W. Foote und E.K. Smith[46]

$$\Delta H_T^o = 59200 \text{ cal}$$
$$\Delta S_T^o = 42.5 \text{ cal/K}$$

und R. Schenk und F. Kurzen[49]

$$\Delta H_T^o = 56600 \text{ cal}$$
$$\Delta S_T^o = 40.2 \text{ cal/K}$$

Die Gleichgewichte im reinen System CuO - Cu_2O - O_2 stellen sich sehr schnell ein; im allgemeinen ist nach weniger als 1 Stunde der Gleichgewichtsdruck erreicht. Dieses Verhalten läßt auf eine geringe Differenz zwischen Arbeits- und Schmelztemperatur des Systems schließen.

C.3.2 Das System Ti - O

Die Phasenverhältnisse in diesem System sind in der Literatur ausführlich dargestellt[73,74,75]. Die sauerstoffreichste Titan-Sauerstoffverbindung ist TiO_2; hiervon existieren 3 verschiedene Modifikationen: Rutil, Anatas und Brookit. Die beiden letzteren wandeln sich in temperatur- und fremdionenbeeinflußter Reaktion[57,67,68,69,70] - CuO - in Rutil um. Die Umwandlungstemperatur liegt unterhalb der gewählten

Arbeitstemperatur; daher ist Rutil die einzige vorliegende TiO_2-Modifikation. Er weist bei 1000°C eine deutliche Homogenitätsbreite von $TiO_{1.9}$ bis $TiO_{2.0}$ auf[71,72] und vermag einen kleinen Anteil CuO zu lösen[67]. Die beiden anderen bei 1000°C existenzfähigen Titan-Sauerstoff-Verbindungen, Ti_2O_3[72] und TiO[72] reduzieren bereits ab 600°C CuO und Cu_2O zu Cu-Metall und werden ihrerseits zu Rutil aufoxidiert. Sie können hier also vernachlässigt werden. Die Phase Ti_3O_5[94] tritt erst oberhalb von ca. 1200°C auf.

C.3.3 Untersuchung des Systems Cu - Ti - O

C.3.3.1 Abbauisothermen und Abbauprodukte

Um die Verhältnisse im System Cu - Ti - O genau zu ermitteln, wurden folgende Oxidgemische bei 1000°C abgebaut:

Versuchsreihe 1 (Probe 11,12,13): 4 mmol CuO + 1 mmol TiO_2
Versuchsreihe 2 (Probe 21,22,23): 4 mmol CuO + 1.33 mmol TiO_2
Versuchsreihe 3 (Probe 31,32,33): 4 mmol CuO + 2 mmol TiO_2
Versuchsreihe 4 (Probe 41,42,43): 4 mmol CuO + 4 mmol TiO_2
Versuchsreihe 5 (Probe 51,52,53): 4 mmol CuO + 6 mmol TiO_2

Die Versuche wurden an charakteristischen Stellen unterbrochen und der abgeschreckte Bodenkörper röntgenographisch untersucht. Die Isothermen und die jeweilige Zusammensetzung des Bodenkörpers sind in den Abbildungen 15 bis 19 auf den folgenden Seiten dargestellt, die zugrundeliegenden Meßwerte sind den Tabellen 23 bis 27 im Anhang zu entnehmen.

Abbildung 15: Abbauisotherme zu Versuchsreihe 1

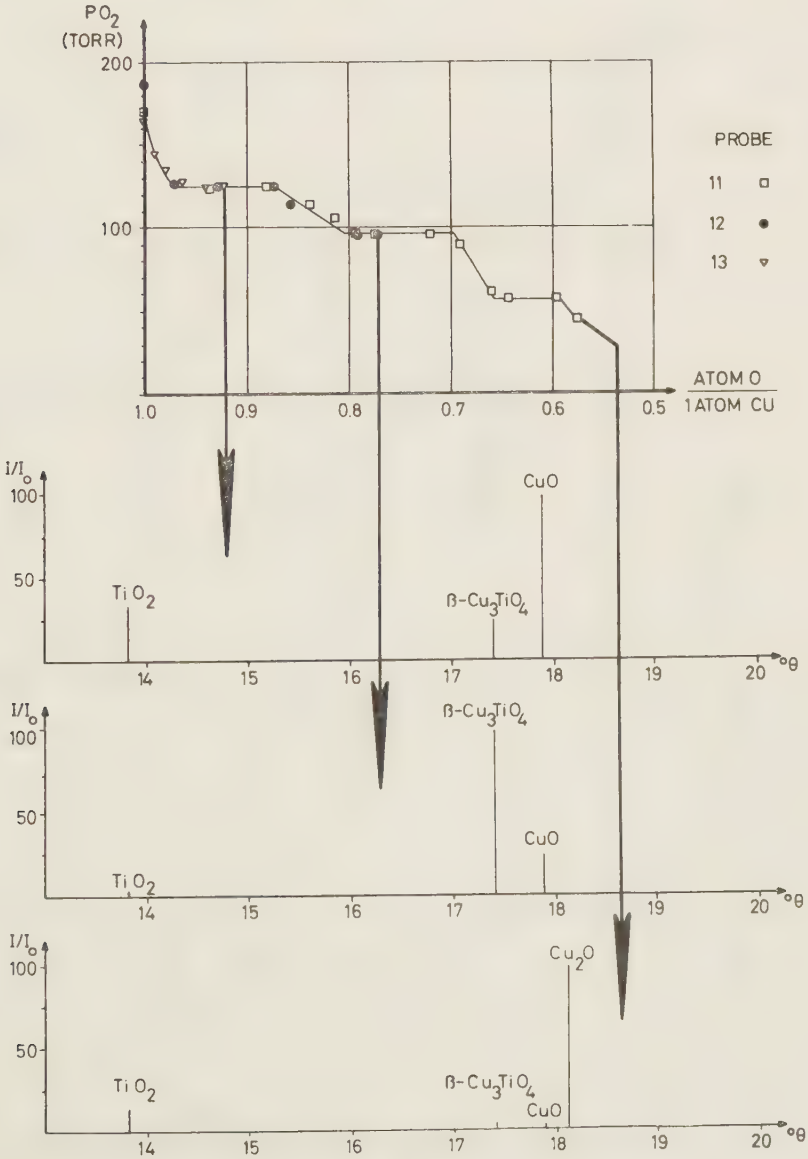


Abbildung 16: Abbauisotherme zu Versuchsreihe 2

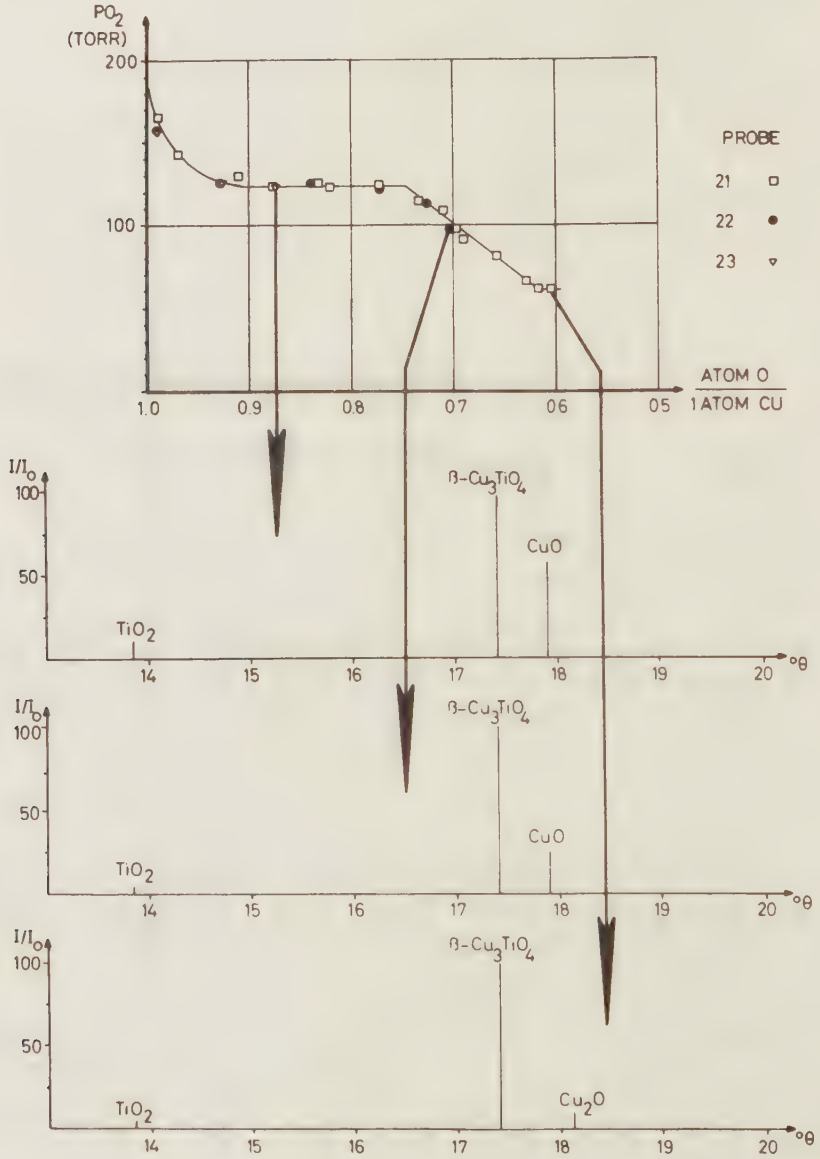


Abbildung 17: Abbauisotherme zu Versuchsreihe 3

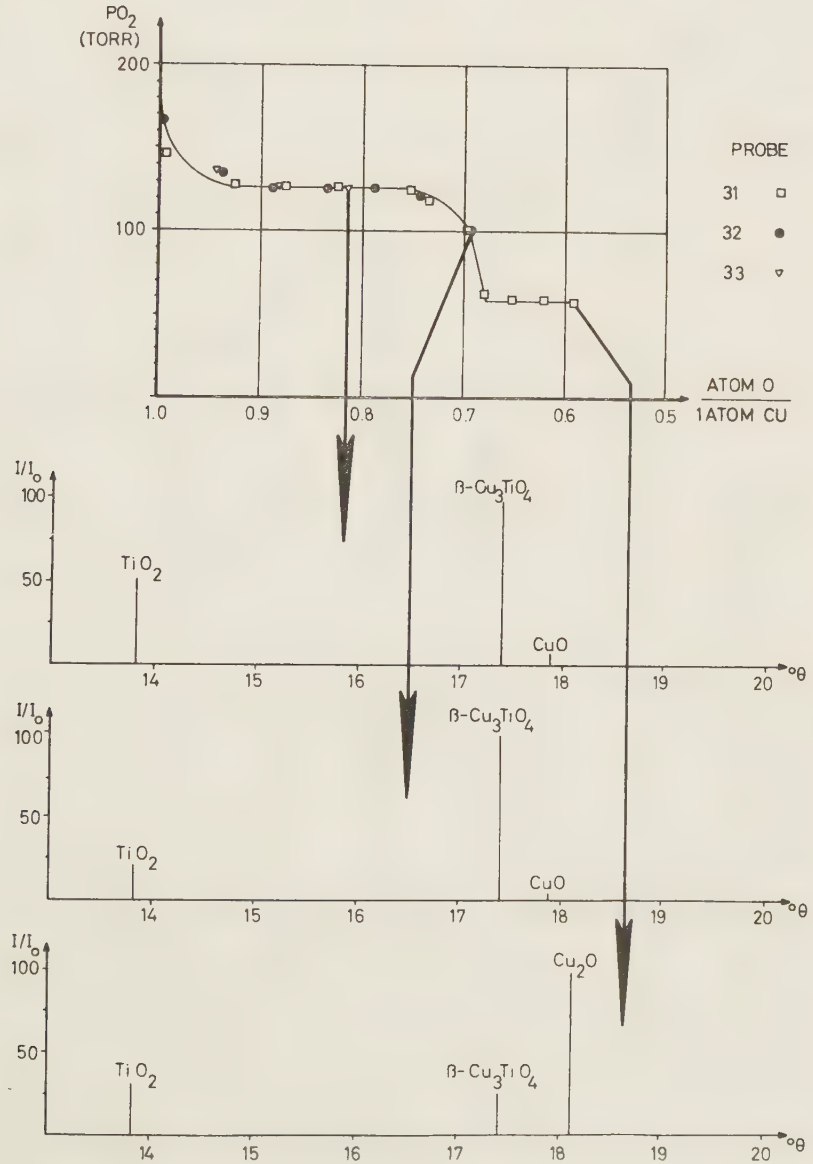


Abbildung 18: Abbauisotherme zu Versuchsreihe 4

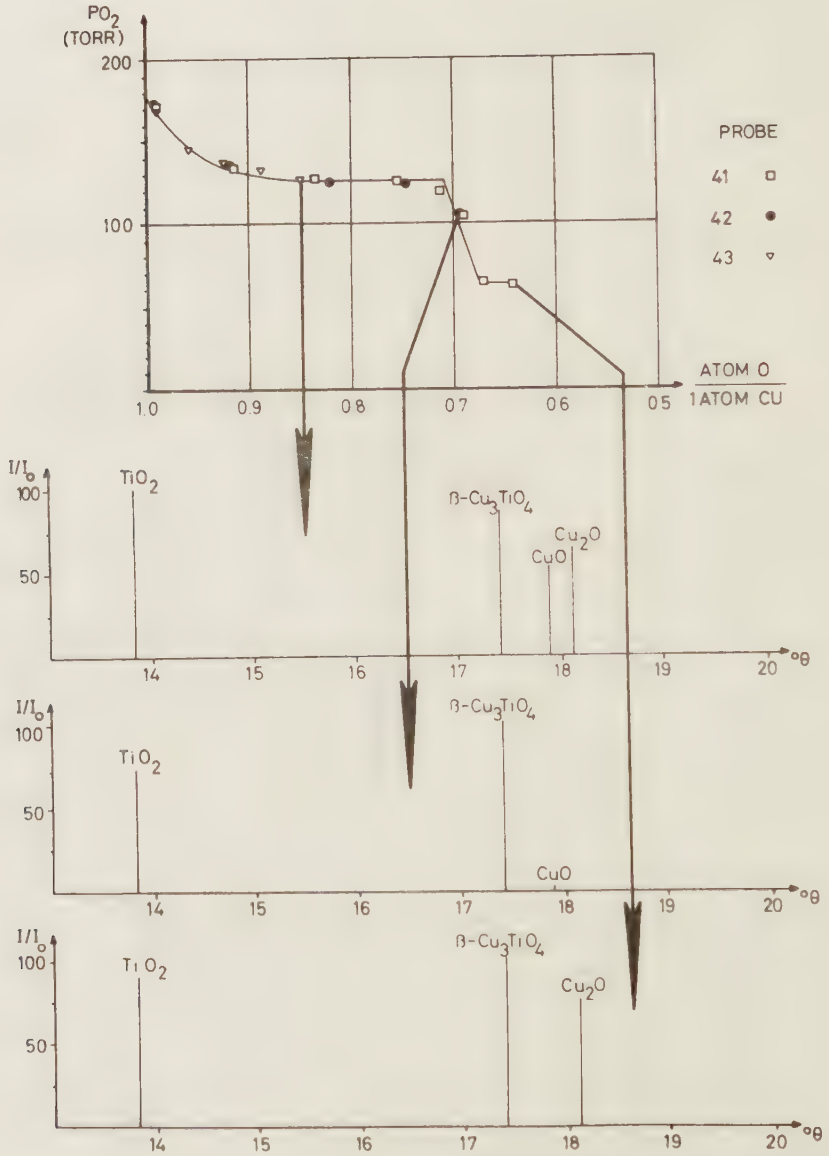
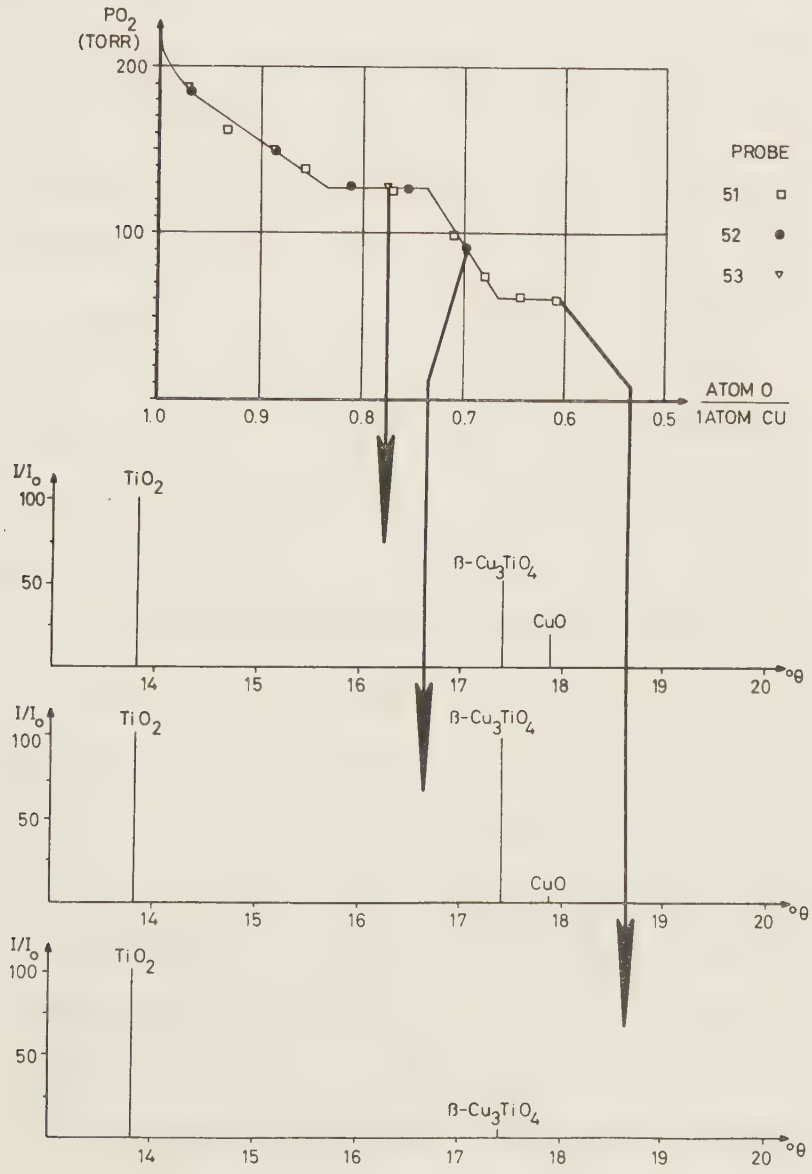


Abbildung 19: Abbauisotherme zu Versuchsreihe 5



Alle hier dargestellten Abbauisothermen besitzen am Anfang und Ende einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Schrägabfall.

Bei Versuch 11,12,13, besteht die Abbaukurve zusätzlich dazu aus drei durch Schrägabfälle verbundenen Horizontalen bei ca. 126 Torr Gleichgewichtsdruck (Rutil, CuO und ß-Cu_3TiO_4 im Bodenkörper), bei 96 Torr (CuO, Cu_2O, ß-Cu_3TiO_4 und wenig Rutil), und bei 60 Torr (Cu_2O, Rutil, ß-Cu_3TiO_4 und wenig CuO.

Die mittlere Horizontale mit 96 Torr Gleichgewichtsdruck verschwindet bei den titanreicheren Gemischen. So geht bei den Versuchen 21,22,23 (Verhältnis Cu : Ti = 3 : 1) die Horizontale bei 126 Torr direkt über einen ausgeprägten Schrägabfall in die Horizontale bei 60 Torr über. Röntgenographisch ließen sich die Phasen Rutil, CuO und ß-Cu_3TiO_4, im Schrägabfall ß-Cu_3TiO_4, CuO und sehr wenig Rutil und in der abschließenden Horizontale Cu_2O, Rutil und ß-Cu_3TiO_4 nachweisen.

Auch die Isotherme der Versuche 31,32,33 setzt sich wieder aus einer Horizontalen bei 126 Torr, einem Schrägabfall und einer Horizontalen bei 56 Torr zusammen. Bemerkenswert ist hier das Auftreten von Cu_2O bereits in der ersten Horizontalen. Bei mehrtägigem Tempern verschwindet dieser Cu_2O-Anteil jedoch.

Bei den Versuchen 41,42,43 und 51,52,53 prägt sich wegen des immer flacher werdenden einleitenden Schrägabfalls die Horizontale bei 126 Torr weniger stark aus und der Übergang in den anschließenden Schrägabfall wird fließend. Die abschließende Horizontale bei 60 Torr, in der Rutil, Cu_2O und ß-Cu_3TiO_4 koexistieren, bildet sich hingegen gut aus. Im

Schrägabfall findet man Rutil, ß-Cu_3TiO_4 und wenig CuO, in der Anfangshorizontale die bereits von den anderen Versuchen her bekannten Phasen.

Die Gleichgewichte stellen sich bei kupferreichen Mischungen bis auf die Schlußhorizontale, wo mit Wartezeiten von mehreren Tagen zu rechnen ist, relativ rasch ein: In den Horizontalen bei ca. 126 Torr dauert es etwa 10 - 30 Minuten, in den Horizontalen bei ca. 96 Torr etwa 2 - 6 Stunden. Bei titanreichen Mischungen tritt im Anfangsbereich und im Schrägabfall zunächst eine rasche Druckänderung auf, die sich aber allmählich verlangsamt. Der Gleichgewichtsdruck ist meist nach etwa 6 Stunden erreicht, die endgültige röntgenographisch nachweisbare Gleichgewichtseinstellung dauert mindestens 3 Tage. Für die abschließende Horizontale beträgt die Einstellzeit bei allen Versuchen mehrere Tage.

C.3.3.2 Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks

Der unvariante Gleichgewichtsdruck einer Mischung aus $4CuO + 1.33\ TiO_2$ wurde im Temperaturintervall 940°C - 1020°C untersucht. Aus Abb. 20 ist zu entnehmen, daß ein streng linearer Verlauf der $\log P_{O_2}$-$\frac{1}{T}$-Kurve nur im Bereich $980°C < T < 1010°C$ erfüllt ist (Meßwerte in Tabelle 28).

Hier gilt:

$$\log P_{O_2} = 15004.3 \cdot \frac{1}{T} + 11.01$$

$$\Delta H_T^o = 68647 \text{ cal}$$

$$\Delta S_T^o = 50.4 \text{ cal/K}$$

$$(980°C < T < 1010°C)$$

Die Bildung von ß-Cu_3TiO_4 aus einer Mischung von $4CuO/1.33TiO_2$ nach

$$4CuO + 1.33TiO_2 \longrightarrow 1.33Cu_3TiO_4 + 0.66O_2$$

setzt unter Gleichgewichtsbedingungen also bei etwa 980°C ein. Im Intervall von 1010°C -1020°C beginnt das entstandene ß-Cu_3TiO_4 zu schmelzen; bei 1020°C liegt bereits eine vollständige Schmelze vor.

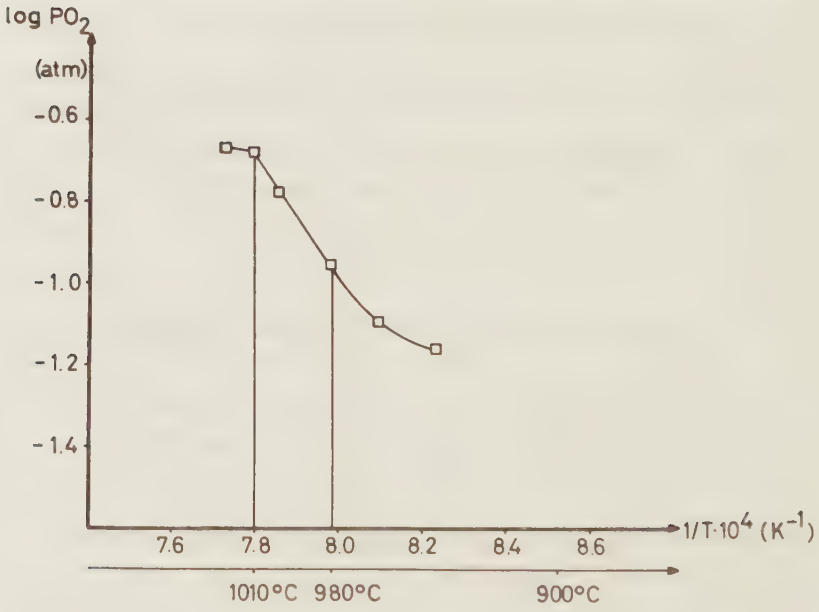


Abbildung 20: Druck-Temperaturabhängigkeit der Mischung $4CuO + 1.33TiO_2$

C.3.3.3 Diskussion

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde festgestellt, daß beim Abschrecken durch Entfernen des Ofens während der Abkühlzeit der Bodenkörper mit der Gasphase geringfügig, aber merklich weiterreagierte. Daher kann die röntgenographische Analyse kein völlig exaktes Bild der Phasenverhältnisse liefern, wie sie bei 1000°C und Gleichgewichtsdruck im Bodenkörper herrschen. Sie wird andererseits aber doch die Verhältnisse ziemlich genau widerspiegeln, da bei einer Abkühlrate von ca. 200°/min. rasch ein Temperaturbereich erreicht wird, in dem Festkörperreaktionen nur noch schwer ablaufen.

Im System Cu - Ti - O treten bei 1000°C unter Gleichgewichtsbedingungen röntgenographisch nachweisbar nur die Phasen CuO, Cu_2O, TiO_2, O_2 und ß-Cu_3TiO_4 auf. Andere, strukturell davon verschiedene Phasen werden nicht aufgefunden. Die zunächst überraschende Tatsache, daß nur ß-Cu_3TiO_4 und nicht auch α-Cu_3TiO_4 festgestellt wird, folgt aus der Phasenregel: Im univarianten Gleichgewicht kann neben den Ausgangsstoffen CuO, TiO_2, O_2 nur noch eine weitere Phase im Gleichgewicht stehen. Aus welchen Gründen ß-Cu_3TiO_4 bevorzugt wird, konnte nicht geklärt werden.

Die allen Isothermen gemeinsame Horizontale bei 126 Torr entspricht einem "verschobenen Gleichgewicht":

$$4CuO = 2Cu_2O + O_2$$

$$2CuO + 2Cu_2O + 2TiO_2 = 2ß\text{-}Cu_3TiO_4$$

$$6CuO + 2TiO_2 = 2ß\text{-}Cu_3TiO_4 + O_2$$

Dieses Gleichgewicht stellt sich auf der kupferreichen Seite des Phasensystems rasch ein, da die Arbeitstemperatur nahe am Schmelzpunkt von ß-Cu_3TiO_4 (ca. 1020°C) liegt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Bildung des Cu_2O, das dann mit CuO und TiO_2 rasch zu ß-Cu_3TiO_4 weiterreagiert. Nach der Phasenregel ist das Gleichgewicht mit den vier Phasen CuO, TiO_2, ß-Cu_3TiO_4 und O_2 univariant.

Nachdem alles TiO_2 zu ß-Cu_3TiO_4 umgesetzt ist, wird das noch vorhandene CuO abgebaut, und der Gleichgewichtsdruck sinkt auf den Wert des "Grundgleichgewichts"

$$4CuO = 2Cu_2O + O_2$$

nämlich 96 Torr. Da neben CuO, Cu_2O und O_2 noch ß-Cu_3TiO_4 koexistiert, muß auch hier ein univarianter Bereich vorliegen. Der zusätzliche geringe Anteil von Rutil dürfte auf Zerfall des ß-Cu_3TiO_4 beim Abschrecken oder auf unvollständige Reaktion zurückzuführen sein.

Nach quantitativer Reduktion des restlichen CuO wird als nächstes "verschobenes Gleichgewicht" eine Horizontale bei 56 Torr erreicht, die der Reaktion

$$4ß\text{-}Cu_3TiO_4 = 6Cu_2O + 4TiO_2 + O_2$$

entspricht. Übereinstimmend mit der Phasenregel werden Rutil, ß-Cu_3TiO_4 und Cu_2O neben O_2 in einem univarianten Gleichgewicht gefunden. Das im Bodenkörper festgestellte CuO ist vermutlich durch Sauerstoffaufnahme von Cu_2O beim Abschrecken entstanden.

Die dem Grundgleichgewicht entsprechende Horizontale bei 96 Torr verschwindet bei Mischungen, die genügend TiO_2 enthalten, um alles CuO quantitativ zu ß-Cu_3TiO_4 abreagieren zu lassen. So bestehen die dem Mischungsverhältnis CuO : TiO_2 = 1 : 1.33

(= Cu_3TiO_4) und titanreicheren Mischungen entsprechenden Abbauisothermen nur noch aus den beiden Horizontalen bei 126 Torr und 60 Torr, die auf den beiden verschobenen Gleichgewichten beruhen. Man findet in Übereinstimmung mit der Phasenregel jeweils drei feste Phasen mit der Gasphase koexistierend: CuO, Rutil und ß-Cu_3TiO_4 bei 126 Torr, Rutil, Cu_2O und ß-Cu_3TiO_4 bei 60 Torr. Im Schrägabfall besteht erwartungsgemäß mit ß-Cu_3TiO_4 und CuO ein bivariantes Gleichgewicht. Der geringe Anteil an Rutil hat sich vermutlich beim Abschrecken aus ß-Cu_3TiO_4 gebildet.

Die Abbauisothermen der titanreichen Mischungen haben im Prinzip den selben Verlauf. Ungewöhnlich ist jedoch, daß im Bodenkörper von Versuch 43 ($4CuO + 4TiO_2$; Horizontale bei 126 Torr) zusätzlich zu den der Phasenregel entsprechenden Phasen nach 24-stündigem Tempern unter Gleichgewichtsbedingungen noch ein erheblicher Anteil an Cu_2O beobachtet wird, so daß das Gleichgewicht eigentlich nonvariant sein sollte.

Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit von Festkörperreaktionen nach der Tammann'schen Regel[76] über die Diffusionsgeschwindigkeiten vom Schmelzpunkt der betreffenden Reaktionspartner abhängig ist. Daher kann auf der kupferreichen Seite des Gleichgewichts,wo die Arbeitstemperatur in unmittelbarer Nähe sowohl des eutektischen Punktes von CuO/Cu_2O als auch des Schmelzpunktes von ß-Cu_3TiO_4 liegt, mit einer großen Reaktionsgeschwindigkeit (= Diffusionsgeschwindigkeit des TiO_2 in CuO/Cu_2O) gerechnet werden; einmal gebildetes Cu_2O reagiert sofort weiter zu ß-Cu_3TiO_4. Anders liegen die Verhältnisse auf der titanreichen Seite: Der mit

1855°C[74] beträchtlich höhere Schmelzpunkt des TiO_2 läßt nach G. Tammann erwarten, daß die Diffusion des CuO/Cu_2O in TiO_2, also die Bildung des ß-Cu_3TiO_4 verlangsamt ist und zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Der rasche Reaktionsschritt, der die Geschwindigkeit nicht beeinflußt, ist anders als vorher die Bildung des Cu_2O. Wenn man den Bodenkörper abschreckt, ohne die langwierige, vollständige Gleichgewichtseinstellung abzuwarten, findet man zwangsläufig einen Anteil von nicht umgesetztem Cu_2O. Um einen Eindruck von der Zeit zu erhalten, die die völlige Gleichgewichtseinstellung benötigt, wurde eine Probe bei Gleichgewichtsdruck mehrere Tage erhitzt, und alle 24 Stunden abgeschreckt und analysiert. Erst nach 3 Tagen war der Anteil des Cu_2O verschwunden. Das hatte die Konsequenz, daß bei den titanreichen Mischungen (Verhältnis Cu : Ti = 4 : 4 und 4 : 6) die Proben aus der Horizontale bei 126 Torr und dem Schrägabfall erst nach wenigstens 3 Tagen Reaktionszeit abgeschreckt werden konnten.

Ideale univariante Gleichgewichte sollten durch - bivarianten Gleichgewichten entsprechende - senkrecht verlaufende Steilabfälle verbunden sein. Weisen jedoch die am Gleichgewicht beteiligten Phasen oder zumindest eine davon eine gewisse Phasenbreite auf, so gehen die Steilabfälle in Schrägabfälle über. Der Homogenitätsbereich einer Phase kann dann oft aus dem Bereich bestimmt werden, den der Schrägabfall überstreicht. Grundbedingung dafür ist allerdings, daß man weiß, welche der Phasen ihre Zusammensetzung ändert. Diese Voraussetzung ist wiederum im System Cu - Ti - O nicht erfüllt, da die Bodenkörper im Gleichgewichtszustand und im

abgeschreckten Zustand nicht genau übereinstimmen. So kann nicht mit letzter Sicherheit entschieden werden, welcher der beteiligten Stoffe die durch den Kurvenverlauf zweifelsfrei belegte Phasenbreite aufweist. Allerdings macht es die Tatsache, daß die Gitterkonstanten diverser Proben von ß-Cu_3TiO_4 aus verschiedenen Kurvenabschnitten im Rahmen der Meßgenauigkeit völlig übereinstimmten, wahrscheinlicher, daß nicht ß-Cu_3TiO_4, sondern die anderen Stoffe die Schrägabfälle verursachen. Dafür spricht auch, daß gezeigt werden konnte[57], daß bei Temperaturen um 800°C TiO_2 und CuO feste Lösungen bilden und somit eine gewisse Phasenbreite zumindest in diesem Teilsystem nicht auszuschließen ist.

C.3.3.4 Das Phasensystem Cu - Ti - O bei 1000°C +)

Trägt man in Einklang mit den Abbauisothermen die gefundenen Phasen in das isotherme Phasendreieck ein, läßt sich zunächst vereinfachend das Phasenfeld in drei univariante Bereiche, Feld I, II und III (Abb. 21) unterteilen. In Feld I und Feld II, die von allen Isothermen durchlaufen werden, koexistieren ß-Cu_3TiO_4, CuO und TiO_2 (Feld II) bzw. ß-Cu_3TiO_4, Cu_2O und TiO_2 (Feld II). Das auf der kupferreichen Seite des Gleichgewichts liegende Feld III mit den Phasen CuO, Cu_2O und ß-Cu_3TiO_4 wird nur von der Isotherme angeschnitten, die einem Verhältnis Cu : Ti = 4 : 1 entspricht.

Die in den Übergangsbereichen der univarianten Gleichgewichte festgestellten Schrägabfälle erfordern eine weitere Unterteilung des Phasensystems. Es muß nun noch einmal betont werden, daß nur das Auftreten von Phasenbreiten, nicht aber deren Ur-

+) s. Abb. 21 und 22 (S. 86 u. 87)

sachen eindeutig nachzuweisen waren. Daher stellt auch die angebotene Interpretation nur einen Versuch dar, die beobachteten Zusammenhänge plausibel zu machen, keinesfalls aber eine quantitative Aussage. Dem univarianten Feld I ist ein bivarianter Bereich, Feld Ia, vorgelagert, der von allen Isothermen durchlaufen wird und der sich mit steigendem TiO_2-Gehalt immer deutlicher ausprägt. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß Lösungseffekte von CuO oder Cu_2O in TiO_2 eine Rolle spielen können. Bei Vorversuchen war bei Proben, denen eine geringe Menge Sauerstoff entzogen worden war und die infolgedessen bereits Cu^+ enthielten, röntgenographisch noch kein ß-Cu_3TiO_4 nachzuweisen. Offenbar muß in dem System erst eine bestimmte Konzentration Cu^+ vorhanden sein, bis die Bildung der neuen Phase ß-Cu_3TiO_4 einsetzt. Daß bei den isothermen Abbauten von CuO keinerlei Anzeichen für eine Mischkristallbildung zwischen Cu_2O und CuO gefunden wurde, spricht dafür, daß sich das anfänglich gebildete Cu^+ in TiO_2 löst. Ebenso kann aber in Gegenwart von TiO_2 auch Mischkristallbildung zwischen CuO und Cu_2O möglich sein. Damit koexistieren im bivarianten Feld Ia entweder CuO und eine Lösung von Cu_2O in TiO_2, oder TiO_2 und CuO/Cu_2O.
Mit Beginn der Bildung der neuen Phase ß-Cu_3TiO_4 geht das Feld Ia in das univariante Feld I über. Daran schließt sich auf der titanreichen Seite des Phasendreiecks ein bivariantes Feld Ib an, in dem vermutlich ß-Cu_3TiO_4 und in TiO_2 gelöstes CuO vorliegen. Schließlich wird noch das univariante Feld II mit Cu_2O, ß-Cu_3TiO_4 und TiO_2 durchlaufen, das offenbar ein weiteres bivariantes Feld enthält, da die Feld II entsprechenden Horizontalen alle in Schrägabfällen enden. Dieser

Sachverhalt wurde nicht näher untersucht; zu diskutieren ist vermutlich ein Verschwinden des ß-Cu_3TiO_4 und eine Koexistenz von Cu_2O und restlichem CuO in TiO_2.
Auf der kupferreichen Seite des Phasensystems (Verhältnis Cu : Ti = 3 : 1 und 4 : 1) stellen sich die Verhältnisse komplizierter dar. Hier wird nach Feld I das bivariante Feld Ic durchlaufen, in dem wohl ß-Cu_3TiO_4 und eine Lösung von TiO_2 in CuO auftraten. Daran schließt sich das univariante Feld III an (CuO, Cu_2O, ß-Cu_3TiO_4), das von dem bivarianten Feld IIIa begrenzt wird. Hier können dann ß-Cu_3TiO_4 und ein Mischkristall CuO-Cu_2O (Cu_4O_3?) oder eine Lösung von CuO bzw. Cu_2O in ß-Cu_3TiO_4 vorliegen. Den Endpunkt der Lauflinien bildet das bereits beschriebene univariante Feld II.

C.3.3.5 Zusammenfassung

Die Abbaukurven im System Cu - Ti - O lassen zweifelsfrei den Schluß zu, daß unter Gleichgewichtsbedingungen nur die Verbindung ß-Cu_3TiO_4 gebildet wird. Diese Verbindung besitzt mit großer Wahrscheinlichkeit keine Phasenbreite, da für ihre Gitterkonstanten im Rahmen der Meßgenauigkeit innerhalb des dafür in Frage kommenden Bereichs keine Veränderung gefunden wurde. Aus diesem Grund sind auch die von N.G. Schmahl und F. Müller[9] vermuteten Phasen offensichtlich nicht als strukturell eigenständige Verbindungen, sondern als Phasenbreiten der anderen an den Gleichgewichten beteiligten Stoffe CuO, Cu_2O und TiO_2 aufzufassen. Im System Cu - Ti - O gibt es also nach den Befunden der Abschnitte B und C nur zwei Verbindungen: α- und ß-Cu_3TiO_4.

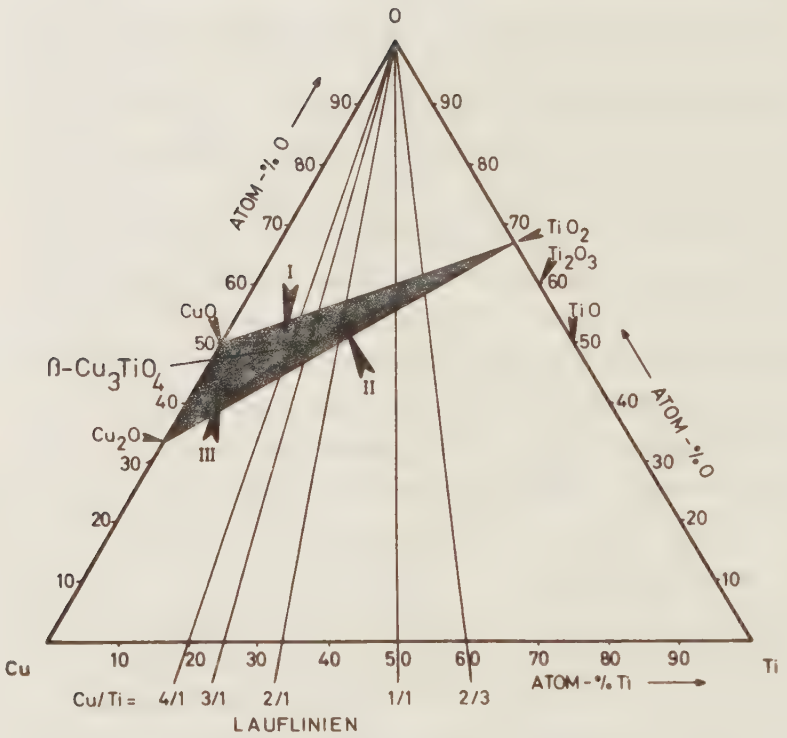
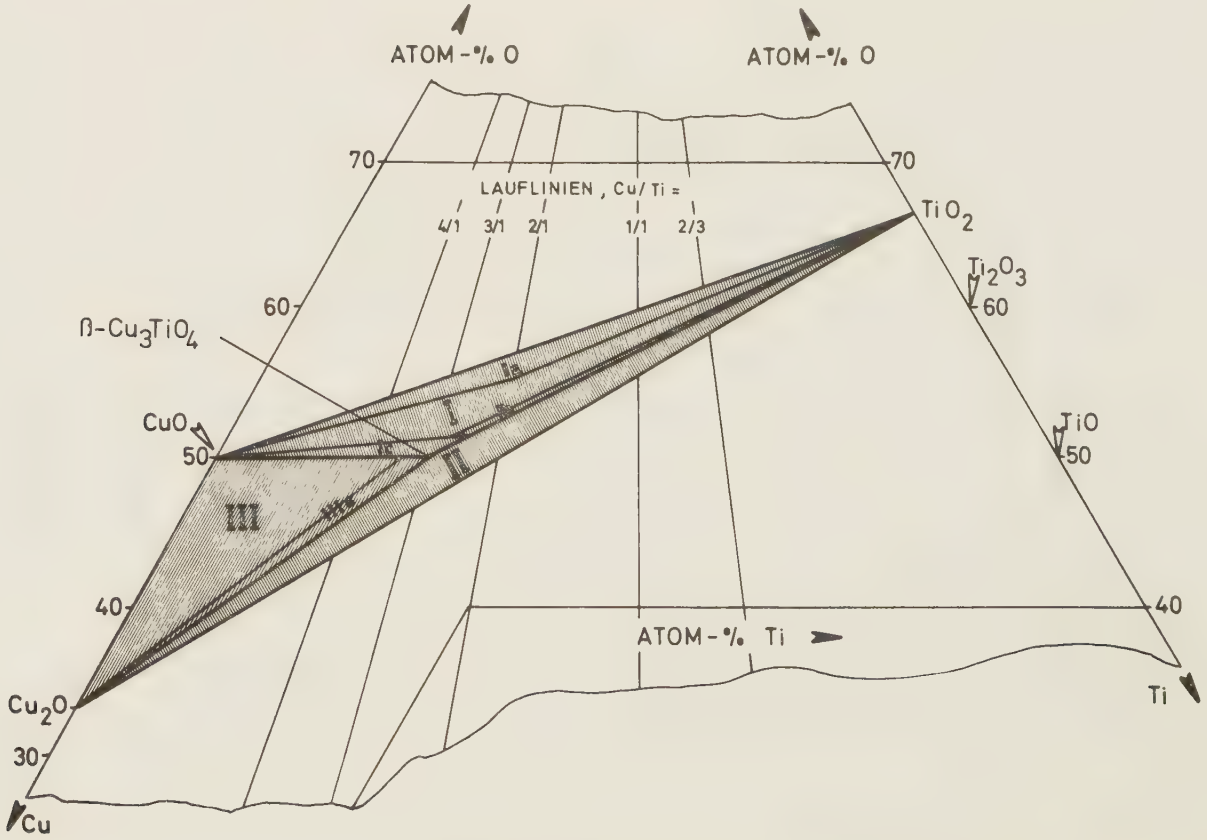


Abbildung 21: Lage der univarianten Felder I, II und III im isothermen Phasendreieck des Systems Cu - Ti - O bei 1000°C

Nächste Seite:

Abbildung 22: Unterteilung der univarianten Felder I, II und III in die bivarianten Felder Ia, Ib, Ic und IIIa


ATOM-% O
ATOM-% O
70
70
LAUFLINIEN, Cu/Ti =
4/1
3/1
2/1
1/1
2/3
TiO2
Ti2O3
60
60
ß-Cu3TiO4
CuO
50
50
TiO
I
II
III
40
40
ATOM-% Ti
Cu2O
30
Ti
Cu

D Umsetzung von Natriumtitanaten in CuCl-Schmelzen

D.1 Grundlagen

Reaktionen in Salzschmelzen haben in letzter Zeit zunehmende Bedeutung erlangt, da sie oft Zugang zu Verbindungen bieten, die auf andere Art nur schwer oder überhaupt nicht darzustellen sind. Sie lassen sich einteilen in Reaktionen, bei denen die Salzschmelze als

- Reaktionspartner
- Lösungsmittel
- oder Katalysator

wirksam wird[77]. Im folgenden interessiert nur ihre Rolle als Reaktionspartner, wobei gewöhnlich das Kation einer geeigneten Schmelze gegen das Kation einer entsprechenden Verbindung ausgetauscht wird. So kann beispielsweise das Natrium im α-$Na_2Si_2O_5$ oder Na_2SiO_3 in einer Silbernitratschmelze durch Silber[78,79], in einer Kupfer(I)chloridschmelze durch Kupfer(I) ersetzt werden[80]. Im allgemeinen kommen als Reaktionspartner, die das Anion zur Verfügung stellen, vor allem Verbindungen mit gutem Kationenaustauschvermögen in Frage. Solche Eigenschaften findet man häufig bei den Alkaliverbindungen der polyanionenbildenden Nebengruppen, also z.B. Titanaten, Vanadaten oder Molybdaten. Allerdings muß man unterscheiden zwischen Verbindungen, bei denen der Austausch nur an der Kristalloberfläche erfolgt,

und solchen, bei denen er auch im Kristallinnern stattfinden kann. Dies setzt gewöhnlich voraus, daß sich die austauschfähigen Kationen in miteinander verbundenen Hohlräumen und Kanälen befinden oder in Schichten eingelagert sind, die entweder bereits einen ausreichenden Schichtabstand aufweisen oder aufgeweitet werden können[81].

Die Beobachtung, daß manche Natriumtitanate die Fähigkeit zum Kationenaustausch besitzen, wurde bereits 1943 von Barblan[82] gemacht. 1960 wurde von A. Weiss und A. Weiss[83] die innerkristalline Quellfähigkeit der Verbindungen $Na_2Ti_2O_5$ und $Na_2Ti_3O_7$ untersucht. In dieser Arbeit wurde auch darauf hingewiesen, daß bei $Na_2Ti_3O_7$ kleine anorganische Kationen, wie Ni^{2+}, Mg^{2+} oder Ca^{2+} teilweise ins Kristallinnere ausgetauscht werden konnten. Diese Beobachtung wird durch die Strukturbestimmung des $Na_2Ti_3O_7$ durch Andersson und Wadsley[84] verständlich: Danach besitzt $Na_2Ti_3O_7$ eine Schichtstruktur, deren Schichten aus eckenverknüpften Dreiereinheiten kantenverknüpfter Oktaeder zusammengesetzt sind. Zwischen die Schichten sind gut zugänglich die Natriumionen eingelagert (Abb. 23).

Ähnlich liegt der Fall bei einer nahe verwandten Verbindung mit der Stöchiometrie $Na_2Ti_6O_{13}$[85]. Hier sind jeweils zwei der aus den eckenverknüpften Oktaeder-Dreiereinheiten bestehenden Ketten so zu Doppelketten kondensiert, daß Kanäle entstehen, die von den Natriumionen besetzt werden. Von den strukturellen Voraussetzungen her war also sowohl von $Na_2Ti_3O_7$ als auch von

$Na_2Ti_6O_{13}$ die Fähigkeit zu erwarten, Cu^+-Ionen aus einer Schmelze gegen Na^+ auszutauschen.

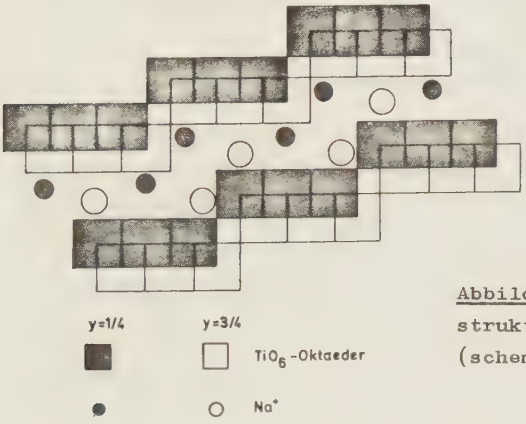


Abbildung 23: Schichtstruktur des $Na_2Ti_3O_7$ (schematisch)

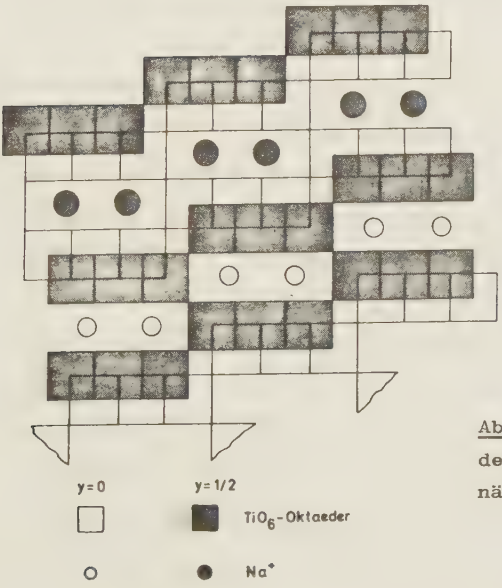


Abbildung 24: Aufbau des $Na_2Ti_6O_{13}$ aus Kanälen (schematisch)

D.2 Experimentelles

D.2.1 Darstellung von $Na_2Ti_3O_7$ und $Na_2Ti_6O_{13}$ als Ausgangsstoffe

Zur Darstellung beider Titanate wurde von Na_2CO_3 und TiO_2 in Rutil- oder Anatasform (jeweils Merck, p.a.) ausgegangen. Die beiden Reaktionspartner wurden in der gewünschten Stöchiometrie eingewogen, wobei durch einen geringen Überschuß an Na_2CO_3 der stets beobachtbare Natriumverlust ausgeglichen wurde. Dann wurde durch mehrstündiges Mahlen in einer Kugelmühle eine homogene Mischung hergestellt.

Im Falle des $Na_2Ti_3O_7$ wurde diese Mischung in einem Platintiegel zunächst etwa 10 Stunden auf 800°C erhitzt und dann kurz bei etwa 1200°C aufgeschmolzen. Nach langsamem Abkühlen konnte $Na_2Ti_3O_7$ in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle isoliert werden.

Im Falle des $Na_2Ti_6O_{13}$ ließ man die Reaktionsmischung im Platintiegel etwa 3 Stunden bei 800°C vorreagieren, erhitzte dann mindestens 6 Stunden auf 1250°C und ließ langsam abkühlen. Man erhielt dann eine kompakte, farblose Masse nadel- bis plättchenförmiger, länglicher Kristalle, die als $Na_2Ti_6O_{13}$ identifiziert werden konnten. Ein Gemisch aus $Na_2Ti_3O_7$ und $Na_2Ti_6O_{13}$ konnte hergestellt werden, indem nach dem obigen Verfahren hergestelltes $Na_2Ti_3O_7$ längere Zeit bei 1200°C - 1250°C belassen wurde. $Na_2Ti_3O_7$ wandelte sich dann unter Natriumverlust in $Na_2Ti_6O_{13}$ um, wobei die Kristalle zu einem

kompakten, mechanisch sehr stabilen Konglomerat zusammenwuchsen. Der Anteil des $Na_2Ti_6O_{13}$ konnte je nach Zeitdauer des Erhitzens variiert werden.

D.2.2 Umsetzung in der CuCl-Schmelze

CuCl wird bekanntlich bei längerem Stehen an Luft leicht oxidiert, und die im reinen Zustand weiße Verbindung erhält dann einen grünlichen Farbton. Auch die käuflichen CuCl-Präparate weisen meist einen mehr oder weniger intensiven Grünton auf, der auf Verunreinigungen durch Cu^{2+} schließen läßt. Um Nebenreaktionen durch letztere zu vermeiden, wurden daher die Natriumtitanate in einer Schmelze aus frisch zubereitetem CuCl zur Reaktion gebracht. Das CuCl wurde in leichter Abwandlung einer bekannten Vorschrift[87] aus $CuCl_2$ durch Reduktion mit Na_2SO_3 in wässriger Lösung erhalten und konnte einige Tage ohne Verfärbung im Exsikkator aufbewahrt werden.
Anfangs wurden einzelne Kristalle oder kleine Kristallverbände von $Na_2Ti_3O_7$ oder $Na_2Ti_6O_{13}$ mit CuCl (evakuiertes Quarzmarkröhrchen oder -ampulle, 450°C) umgesetzt. Die Proben reagierten nicht reproduzierbar; Weissenbergaufnahmen zahlreicher Kristalle zeigten alle Varianten von Nichtreaktion bis Zerfall zu mikrokristallinen Produkten. Bessere Ergebnisse wurden erst erzielt, als statt einzelner Kristalle massive Brocken (ca. 0.5 g) eines Gemisches aus $Na_2Ti_3O_7$ und $Na_2Ti_6O_{13}$ eingesetzt wurden, an denen die verschiedenen Reaktionen nebeneinander abliefen.

Diese Brocken wurden in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampulle in CuCl 2 Stunden auf 450°C erhitzt und dann abgekühlt. Danach wurden die Brocken grob von dem anhaftenden Schmelzkuchen befreit und anschließend zur endgültigen Entfernung des CuCl etwa 8-12 Stunden in Acetonitril ausgelaugt. Die vorher farblosen Brocken waren nun mit einer mikrokristallinen roten Schicht überzogen, in die grauweiße, trübe Nadeln mit roten Aufwachsungen sowie blasenförmige, hellgraue Bereiche eingestreut waren. Nach dem Zerkleinern der Proben zeigte sich beim Betrachten unter der Stereolupe, daß von außen ins kristalline Probeninnere eine Reaktionsfront verlief. Der außen liegende Bereich war dunkelrot gefärbt. Nach innen fortschreitend hellte sich der Farbton über hellrot und orangegelb stufenweise auf, um ganz im Innern in das Weiß der Ausgangsstoffe überzugehen. Gleichzeitig hatte sich auch die Konsistenz der Probe geändert: Während sie vorher mechanisch sehr stabil und fest gewesen war, erschien sie nun eher spröde. Die verfärbten, leistenförmigen Kristalle ließen sich durch Druck mit einer Nadel leicht parallel zur Längsachse in Plättchen aufspalten.

D.2.3 Ergebnisse und Folgerungen

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte röntgenographisch teils mit Hilfe von Guinier- und Gandolfiaufnahmen, teils mit Hilfe von Weissenberg- und Precession-Aufnahmen. Ausgangsprodukt war ein kristalliner Brocken eines Gemisches aus $Na_2Ti_3O_7$ und $Na_2Ti_6O_{13}$ gewesen. Nach

beendeter Reaktion war dieser Brocken von einer Schicht aus Cu_2O und NaCl überzogen. Die grauweißen Nadeln erwiesen sich als mikrokristalliner Anatas, der einen geringen Anteil Cu_2O und NaCl enthielt. An diesen mikrokristallinen Bereich schlossen sich schön ausgebildete nadel- bis plättchenförmige hellrote, durchsichtige Kristalle an, die allerdings bisher noch nicht charakterisiert werden konnten, da sie eine ausgeprägte Neigung zu Verwachsungen oder Zwillingsbildung besaßen. Auf die hellrote Phase folgten orangegelbe, meist verwachsene Kristalle in Nadel- oder Plättchenform. Die Verwachsungen waren auf Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen der 0. Schicht schwer zu erkennen; erst in der 1. Schicht begannen die Reflexe merklich aufzuspalten. Daher konnte erst nach langwieriger Suche ein unverwachsenes Exemplar isoliert werden. Weissenbergaufnahmen ließen Ähnlichkeit mit der Elementarzellenmetrik des $Na_2Ti_6O_{13}$ vermuten; die Auslöschungen wiesen jedoch auf eine Symmetrieänderung hin (siehe D.4). Das Innere des Reaktionsgutes bestand aus einem Kern aus farblosen Nadeln und Plättchen von $Na_2Ti_3O_7$ und $Na_2Ti_6O_{13}$. Je nach Reaktionsdauer konnten die von innen nach außen aufeinanderfolgender Phasen sukzessive zum Verschwinden gebracht werden. Das rote Endprodukt bestand aus Cu_2O, Anatas und NaCl.

Diese Ergebnisse ließen vermuten, daß bei der orangegelben Phase eine Variante des $Na_2Ti_6O_{13}$ vorlag, bei der ein Teil der Natriumionen durch Cu^+ ersetzt war. Dafür waren zwei Alternativen denkbar: Zum einen konnte das Cu^+ Plätze im Gitter des $Na_2Ti_6O_{13}$ besetzen, zum anderen konnte es auch

intralamellar eingelagert werden. Diese beiden Möglichkeiten waren mittels naßchemischer analytischer Methoden nicht zu unterscheiden, sondern nur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse an Hand der Elektronendichteverteilung im Kristall. Da bei Ionenaustauschreaktionen Ausgangs- und Endprodukt strukturell häufig ähnlich sind, konnten die Unterschiede zwischen der orangegelben Phase und $Na_2Ti_6O_{13}$ möglicherweise erst durch sorgfältigen Vergleich der Strukturdaten gefunden werden. Deshalb wurde parallel zur Strukturbestimmung der orangegelben Phase auch die Struktur des $Na_2Ti_6O_{13}$ neu bestimmt, obwohl sie bereits früher[85] auf Grund visuell geschätzter Daten ermittelt worden war.

D.3 Neubestimmung der Struktur des $Na_2Ti_6O_{13}$

D.3.1 Aufnahmemethoden, Bestimmung der Raumgruppe und der Elementarzellenmetrik

Ein leistenförmiger, ca. 0.020 x 0.036 x 0.37 mm großer Kristall wurde erst optisch, dann mittels Schwenkaufnahmen röntgenographisch auf die Längsachse als Drehachse justiert. Weissenbergaufnahmen zeigten, daß der Kristall monokline Symmetrie aufwies, und daß Auslöschungen vorhanden waren. Mit Hilfe von Precession-Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß die Reflexe der Bedingung h+k=2n genügten. Damit waren die Raumgruppen C 2/m, C m und C 2 zu vereinbaren, von denen als Arbeitshypothese die höchstsymmetrische, nämlich C 2/m angenommen wurde. Die Gitter-

konstanten wurden zunächst genähert aus den Daten der Weissenbergaufnahmen ermittelt, und dann bei der Vermessung des Kristalls am Zweikreisdiffraktometer (Fa. Huber, Rimsting, Mo-Kα, ω-2θ-scan, $0^{o} \leq \theta \leq 40^{o}$) nach einer von E.R. Wölfel[87] angegebenen Methode verfeinert; sie sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Kristallographische Daten von $Na_2Ti_6O_{13}$

Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C 2/m, C m oder C 2
Interferenzbedingungen:	h + k = 2 n
Elementarzelle:	a = 1512.7 pm
	b = 377.6 pm
	c = 918.3 pm
	ß = 99.04 ^{o}
	c/a = 0.6071
Volumen der EZ:	518.01 · 10^6 pm^3

D.3.2 Herleitung und Verfeinerung der Atomparameter

Die Vermessung des $Na_2Ti_6O_{13}$-Kristalls am Zweikreisdiffraktometer (s.o.) erbrachte zunächst einen Satz von 2103 Reflexen; nach Bereinigung im Hinblick auf Reflexschärfe und Symmetriegleichheit verblieben 895 symmetrieunabhängige Intensitätswerte. Auf diesen Datensatz aufbauend wurden durch die asymmetrische Einheit der Elementarzelle im Abstand von 0.02 Einheiten 25 Pattersonschnitte parallel zur u w - Ebene gelegt. Dabei stellte

sich heraus, daß die Schwerpunkte der Maxima nur in den Schnitten mit v = 0 und v = 0.5 lagen. Den Schnitt mit v = 0 (skaliert auf den Nullpunktspeak = 999) zeigt Abbildung 25:

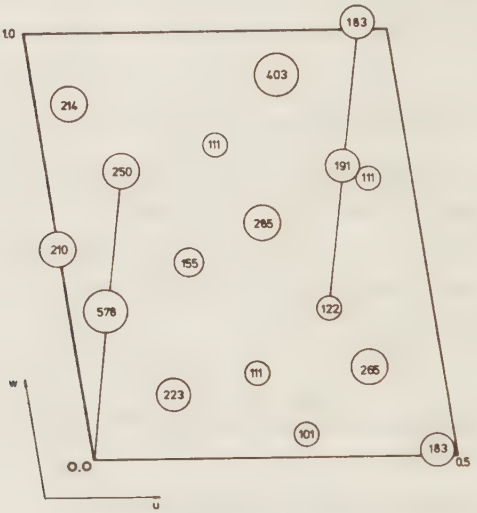


Abbildung 25: $Na_2Ti_6O_{13}$: Schnitt durch den Pattersonraum (v = 0); Maxima skaliert auf V_{000} = 999

Die Auswertung gelang mit Hilfe von Bildsuchmethoden: Buerger[88,89] konnte zeigen, daß im Pattersonraum "die Positionen eines vollständigen Satzes der Bildpolygone eines Vektorsatzes die vollständige inverse Lösung (des Strukturproblems) darstellen". Wenn es daher gelingt, bestimmte Bauelemente einer Struktur - Bildpolygone im Sinne Buergers - im Pattersonraum zu identifizieren, so kann aus

deren Lage auf die Elektronendichteverteilung im Kristallraum geschlossen werden. Nun weiß man, daß Titanate gewöhnlich aus kanten- oder eckenverknüpften TiO_6-Oktaedern aufgebaut sind. Meist verbinden sich Grundbausteine aus 2, 3 oder 4 kantenverknüpften Oktaedern über Ecken zu größeren Einheiten. Aus der Anordnung der Bilder solcher Oktaederverbände in der Pattersonprojektion lassen sich häufig durch ein einfaches graphisches Verfahren[89] deren Positionen im Kristallraum ermitteln.
Bei dem vorliegenden Problem war Ti^{4+} mit einer Elektronenzahl von 18 gegenüber Na^+ und O^{2-} mit je 10 Elektronen als "schweres" Atom in der Pattersonprojektion leicht zu identifizieren. So konnte die in der Zeichnung markierte Linie Ursprung - 578 - 250 auf Grund der Peakhöhe und -abstände den Zentralatomen einer Kette aus 3 kantenverknüpften TiO_6-Oktaedern zugeschrieben werden. Diese Linie erschien z.B. auch in der weiteren markierten Position 122 - 191 - 183. Daraus ließen sich mit Hilfe der von Buerger[89] angegebenen graphischen Methode in der Projektion der x-z-Ebene mit y = 0 die in Abbildung 26 angegebenen Elektronendichteschwerpunkte ermitteln.

Die Positionen A, B und C wurden zunächst mit Titanatomen besetzt und in mehreren Least-Squares-Zyklen verfeinert (R-Wert = 40.6 %). Aus mehreren aufeinanderfolgenden und schrittweise optimierten Fouriersynthesen folgten die Sauerstoff- und Natriumparameter. Schließlich konnten auch die isotropen Temperaturfaktoren und die Lagebesetzungsfaktoren bis zu einem R-Wert von 10.9 % ver-

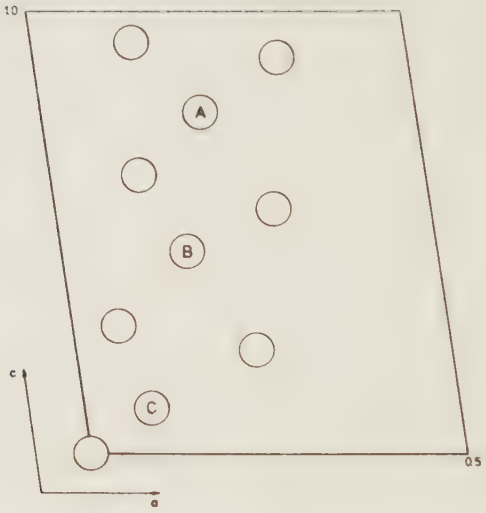


Abbildung 26: $Na_2Ti_6O_{13}$: Graphisch ermittelte genäherte Verteilung der Elektronendichte

feinert werden. Allerdings traten bei der abschließenden anisotropen Verfeinerung der Temperaturfaktoren hohe Standardabweichungen auf; der Koeffizient U_{22} (s. Anhang) nahm teilweise negative Werte an. Die hohen Standardabweichungen waren erfahrungsgemäß[92] darauf zurückzuführen, daß der Datensatz bei nur zwei vermessenen Schichten zu wenige Informationen für eine genaue Verfeinerung des anisotropen Temperaturfaktors in der b-Richtung enthielt.

Darüber hinaus traten in Differenzfouriersynthesen Ringeffekte auf, wie sie häufig festzustellen sind[90], wenn

Absorptionsphänomene eine Rolle spielen. Daher wurde der Kristall mit Hilfe eines optischen Goniometers genau vermessen, und unter Berücksichtigung der Miller'schen Indizes der Kristalloberflächen und deren Abstand von einem Referenzpunkt im Kristallinnern eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Mit den neuen Daten wurden dann erneut sämtliche Lageparameter, isotropen Temperaturfaktoren und Besetzungsfaktoren bestimmt. Danach ließen sich auch die anisotropen Temperaturfaktoren sinnvoll bis zu einem R-Wert von 8.5 % verfeinern, obgleich sie immer noch mit beträchtlichen Standardabweichungen behaftet waren. Diese sind wohl nur durch umfangreichere Reflexdaten zu verringern. Eine abschließende Differenzfouriersynthese zeigte keine nennenswerte Restelektronendichte mehr.

Die kristallographischen Daten des $Na_2Ti_6O_{13}$ ergänzend zu Tabelle 11 sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten F-Werte findet sich im Anhang, Tabelle 29.

Tabelle 12: Kristallographische Daten von $Na_2Ti_6O_{13}$
(in Klammern Standardabweichung)

Raumgruppe: C 2/m - C_{2h}^3

Formeleinheiten/EZ: 2

Besetzte Punktlagen:

Atome	Punktlage	Parameter		
Ti 1	4 i	0.1145(1)	0	0.0972(1)
Ti 2	4 i	0.1664(1)	0	0.4363(1)
Ti 3	4 i	0.2281(1)	0	0.7708(1)
O 1	4 i	0.2976(3)	0	0.5710(4)
O 2	4 i	0.2397(3)	0	0.2451(5)
O 3	4 i	0.3560(3)	0	0.8839(5)
O 4	4 i	0.1255(3)	0	0.6140(4)
O 5	4 i	0.0696(3)	0	0.2929(4)
O 6	4 i	0.1629(3)	0	0.9137(5)
O 7	2 a	0	0	0
Na	4 i	0.4600(3)	0	0.2655(7)

Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors:

($U_{ij} \cdot 10^4$; $U_{12} = U_{23} = 0$)

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
Ti 1	102(4)	59(20)	95(4)	-23(3)
Ti 2	115(4)	42(21)	88(4)	-13(3)
Ti 3	115(4)	19(16)	86(3)	-9(3)
O 1	144(17)	96(60)	68(13)	0(12)
O 2	119(16)	48(59)	80(14)	-3(12)
O 3	104(15)	15(52)	125(15)	-15(13)
O 4	97(15)	97(61)	76(13)	-5(11)
O 5	103(15)	85(55)	62(13)	-15(11)
O 6	155(17)	45(60)	111(14)	28(13)
O 7	93(20)	31(79)	103(20)	-35(17)
Na	307(22)	289(47)	784(35)	94(23)

Besetzungsfaktoren:

Ti 1	0.4975(23)	=	99.5 %
Ti 2	0.4971(21)	=	99.4 %
Ti 3	0.4970(20)	=	99.4 %
O 1	0.4951(69)	=	99.0 %
O 2	0.4931(62)	=	98.6 %
O 3	0.5012(56)	=	100.2 %
O 4	0.4821(61)	=	96.4 %
O 5	0.4787(63)	=	95.7 %
O 6	0.5067(72)	=	101.3 %
O 7	0.2411(44)	=	96.4 %
Na	0.4758(53)	=	95.2 %

Tabelle 13: Atomabstände [pm] im $Na_2Ti_6O_{13}$
(in Klammern Standardabweichung)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ti 1 - O 7	182.0(14)	Ti 2 - O 5	180.9(55)
Ti 1 - O 6	194.0(56)	Ti 2 - O 2	221.9(56)
Ti 1 - O 2	215.0(55)	Ti 2 - O 1	216.7(55)
Ti 1 - O 5	201.9(56)	Ti 2 - O 4	183.4(56)
Ti 1 - O 3	194.2(13)	Ti 2 - O 1	196.9(15)
O 3 - O 2	255.4(51)	O 1' - O 1	259.8(52)
O 3 - O 6	269.6(55)	O 1' - O 2	265.2(54)
O 3 - O 5	283.6(56)	O 1' - O 4	290.3(57)
O 3 - O 7	295.2(40)	O 1' - O 5	289.4(56)
O 2 - O 6	292.2(57)	O 1 - O 2	298.3(77)
O 7 - O 5	273.0(54)	O 1 - O 4	269.4(73)
O 7 - O 6	270.4(52)	O 5 - O 4	293.7(77)
		O 5 - O 2	267.7(73)
Ti 1 - Ti 2	308.9(26)	Ti 2 - Ti 1	308.9(26)
Ti 1 - Ti 3	368.2(23)	Ti 2 - Ti 3	306.7(25)
Ti 1 - Ti 1'	363.9(20)	Ti 2 - Ti 2'	322.5(16)
Ti 1 - Ti 3'	313.0(16)	Ti 2 - Ti 3'	326.8(18)
Ti 3 - O 1	225.3(56)		
Ti 3 - O 4	194.4(55)		
Ti 3 - O 3	204.7(54)		
Ti 3 - O 6	176.1(56)		
Ti 3 - O 2	196.1(14)		
O 2 - O 1	265.2(54)		
O 2 - O 4	292.7(57)		
O 2 - O 3	255.4(51)		
O 2 - O 6	292.2(57)		
O 1 - O 3	287.0(77)		
O 1 - O 4	269.4(73)		
O 6 - O 3	297.6(73)		
O 6 - O 4	272.1(77)		
Ti 3 - Ti 2	306.7(25)		
Ti 3 - Ti 1'	368.2(23)		
Ti 3 - Ti 1'	313.0(16)		
Ti 3 - Ti 2'	326.8(18)		
Na - O 5	249.9(46)		
Na - O 4	262.9(59)		
Na - O 6	296.1(69)		
Na - O 7	321.5(69)		
Na - O 3	329.1(77)		
Na - O 2	330.8(70)		
Na - Ti 1	354.3(53)		
Na - Ti 2	373.3(53)		

D.3.3 Strukturbeschreibung

Die Ergebnisse von Andersson und Wadsley[85] ließen sich durch diese Neubestimmung vollauf bestätigen. Danach besteht $Na_2Ti_6O_{13}$ aus einem Gerüst von Titan- und Sauerstoffatomen, in das die Alkaliatome eingelagert sind. Jedes Titanatom ist verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Jeweils 3 dieser Oktaeder werden über Kanten verknüpft und bilden die Grundeinheiten, aus denen durch Eckenverknüpfung Doppelketten entstehen, die sich zu Schichten zusammenlagern. Innerhalb dieser Schichten werden die Doppelketten durch die Natriumionen zusammengehalten. Nach oben und unten ist jedes Oktaeder über Kanten mit weiteren TiO_6-Oktaedern verbunden. Dadurch ergeben sich Kanäle, die von den Natriumionen so besetzt werden, daß sie sich in einer stark verzerrten, würfelförmigen Koordination befinden. Die Atomabstände liegen für Ti - O zwischen 176.1 pm und 225.3 pm, für Na - O zwischen 249.9 pm und 321.5 pm. Eng benachbart an den NaO_8-Würfel sind zwei weitere O-Atome mit Abständen von 329.1 bzw. 330.8 pm. Die Kation-Kation-Abstände betragen für Ti-Ti 306 - 368 pm, für Na-Ti 338 - 384 pm.

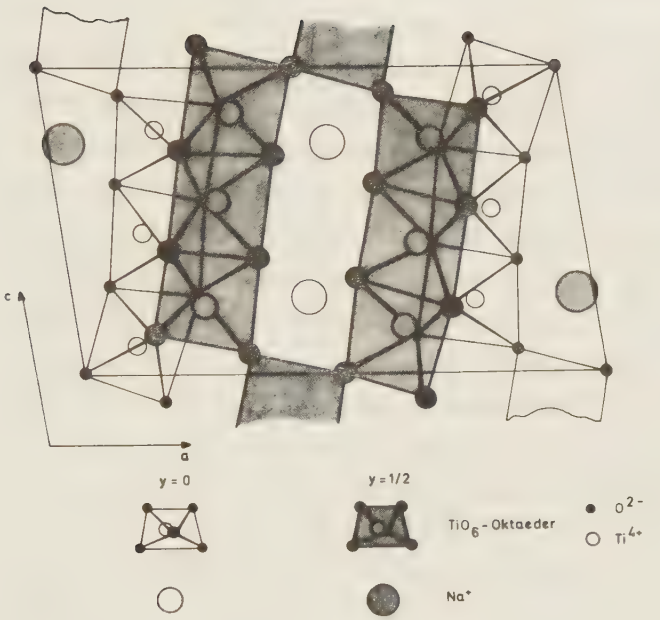


Abbildung 27: Elementarzelle des $Na_2Ti_6O_{13}$

D.4 Bestimmung der Struktur der gelborangen Phase

D.4.1 Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe

Ein nadelförmiger, gelboranger Kristall aus einer nach D.2.2 behandelten Probe wurde röntgenographisch auf die Nadelachse als Drehachse justiert. Weissenbergaufnahmen ließen monokline Symmetrie und

die Abwesenheit von Auslöschungen erkennen. In Einklang damit wurde von den möglichen Raumgruppen P 2/m dem weiteren Gang der Strukturbestimmung zugrunde gelegt. Mit Hilfe einer geeichten Weissenbergaufnahme (Germanium als Eichsubstanz) wurden die a- und c-Achse sowie der monokline Winkel ermittelt. Die Drehachse b hatte sich auf Schwenkaufnahmen als identisch mit der b-Achse des $Na_2Ti_6O_{13}$ erwiesen. Trotz der gegenüber $Na_2Ti_6O_{13}$ etwas verkleinerten Elementarzelle wurde zunächst eine Summenformel $Na_2Ti_6O_{13}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle angenommen. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14: Kristallographische Daten der gelb-orangen Phase

Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	P 2/m, P m oder P 2
Interferenzbedingungen:	keine
Elementarzelle:	a = 1444.9 pm
	b = 377.6 pm
	c = 923.4 pm
	ß = 106.06 °
	c/a = 0.6391
Volumen der EZ:	$484.13 \cdot 10^6$ pm^3

D.4.2 Herleitung und Bestimmung der Atomparameter

An einem Zweikreisdiffraktometer (Fa. Huber, Rimsting, Mo-Kα, ω-2θ-scan, $0° \leq \theta \leq 35°$) wurden 1708 Reflexe in der

0., 1. und 2. Schicht des Kristalls vermessen; auf Grund technischer Mängel des Gerätes mußte die Messung dann abgebrochen werden. Nach Aufbereitung des Datensatzes bezüglich Reflexschärfe und Symmetriegleichheit verblieben für den weiteren Gang der Strukturbestimmung 991 symmetrieunabhängige Intensitätswerte. Auf dieser Grundlage wurden durch den Pattersonraum 25 Schnitte parallel u w im Abstand von 0.02 Einheiten gelegt. Wieder lagen die Schwerpunkte der Maxima in den Ebenen mit v = 0.5 und v = 0. Die Auswertung geschah nach der bewährten Bildsuchmethode.

Auf Grund der Gitterkonstanten war zu erwarten, daß die neue Phase aus den gleichen Grundbausteinen wie $Na_2Ti_6O_{13}$, also Dreiereinheiten kantenverknüpfter TiO_6-Oktaeder, aufgebaut war. Zwei entsprechende Bilder in der Pattersonfunktion sind in Abbildung 28 eingezeichnet (999 - 559 - 274 und 236 - 318 - 297).

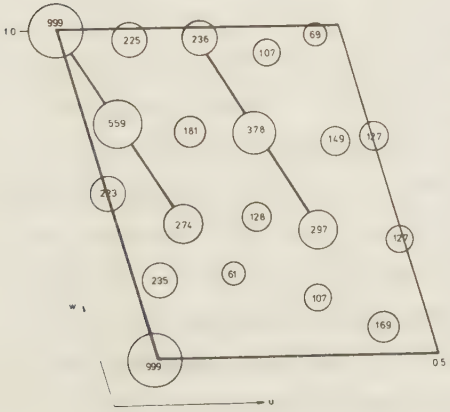


Abbildung 28: Gelborange Phase: Schnitt durch den Pattersonraum (v = 0); Maxima skaliert auf V_{000} = 999

Daraus ließ sich graphisch für y = 0 die in Abbildung 29 dargestellte Elektronendichteverteilung ermitteln.

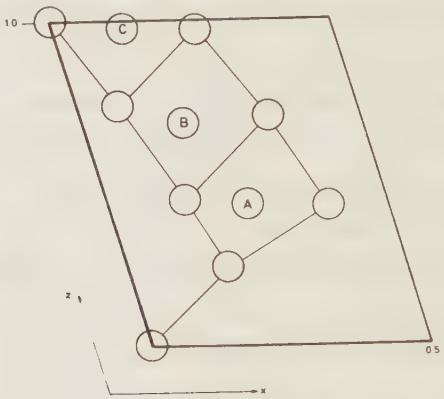


Abbildung 29: Gelborange Phase: Graphisch ermittelte genäherte Verteilung der Elektronendichte

Die Positionen A, B und C wurden in Punktlage 2 m (x,0,z; $\bar{x}$,0,$\bar{z}$) mit 3 Titanatomen (etwa 25 % des gesamten Streuvermögens) besetzt (R = 59.6 %). Einer mit diesen Werten phasierten Differenzfouriersynthese wurden danach die Parameter derjenigen Titanatome entnommen, die die Punktlage 2 n (x,0.5,z; $\bar{x}$,0.5,$\bar{z}$) besetzten. Somit war etwa die Hälfte des Streuvermögens lokalisiert, der R-Wert sank auf 32.2 %. Eine weitere Differenzfouriersynthese erbrachte dann die Sauerstoffparameter in den Punktlagen 2 m und 1 a (R = 25 %) und 2 n (R = 17.4 %). Das Grundgerüst der neuen Phase hatte

folglich die Stöchiometrie $Ti_{12}O_{25}^{2-}$. Nach der Elektroneutralitätsbedingung waren also zum Ladungsausgleich noch zwei Natriumionen einzubauen.

Allerdings war in einer Differenzfourier-Map auf drei Positionen entsprechende Restelektronendichte festzustellen, so daß als Hypothese zunächst ein Natriumion auf die Punktlage 1 d und ein Natriumion statistisch zur Hälfte auf 2 m und 2 n verteilt wurden (R = 13.3 %). Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die Besetzungsfaktoren der Na^+ verfeinert; das Ergebnis war, daß ihr Anteil von 2.0 auf 2.35 entsprechend "$Na_{2.35}Ti_{12}O_{25}$" anstieg (R = 11.4 %). Ungeachtet der Na^+-Überbesetzung wurden die isotropen Temperaturfaktoren des Titans, des Sauerstoffs und des Natriums verfeinert (R = 10.2 %). Dabei klafften die für Natrium errechneten Werte weit auseinander; der Wert für das Atom in Punktlage 2 m betrug weniger als ein Drittel der übrigen. Um sicherzustellen, daß dieser Effekt nicht durch Ungenauigkeiten des Titan-Sauerstoffgerüstes hervorgerufen war, wurden dann nochmals sämtliche Lageparameter und Besetzungsfaktoren verfeinert und auch die Temperaturfaktoren von Titan und Sauerstoff anisotrop freigegeben (R = 7.8 %). Bis auf eine Ausnahme (O 13) errechneten sich für alle Atome positive Werte, obwohl der U_{22}-Koeffizient wie bei $Na_2Ti_6O_{13}$ hohe Standardabweichungen aufwies. Dies war vermutlich auf den für eine wirkungsvolle Verfeinerung des U_{22}-Parameters nicht ausreichenden Informationsgehalt des Datensatzes zurückzuführen.

Um die endgültigen Positionen und Besetzungsfaktoren der Natriumionen festlegen zu können, wurden zunächst ihre Ab-

stände zu dem nächsten Nachbarn überprüft. Die in 1 d und 2 n befindlichen Na^+ lagen mit 250 - 323 pm bzw. 246 - 349 pm Abstand zu den umgebenden O^{2-} im Bereich der von $Na_2Ti_6O_{13}$ her bekannten Werte. Hingegen waren die Abstände des Na^+ in 2 m zu dem benachbarten O^{2-} bzw. zu Ti 3 mit 185 - 228 pm bzw. 266.5 pm ungewöhnlich kurz und ließen vermuten, daß 2 m mit einem anderen Kation besetzt war, das kürzere Abstände zu Sauerstoff und Titan ausbildete. Dafür waren zwei Möglichkeiten zu diskutieren:

Für die gelborange Phase hatte sich atomabsorptionsspektroskopisch ein Cu-Gehalt von 0.35 % nachweisen lassen. Daher war eine teilweise Besetzung von 2 m mit Cu^+ nicht auszuschließen, zumal die beiden nächsten O^{2-} in dem für Cu^+-O^{2-}-Abstände gängigen Bereich von 185 - 191 pm lagen. Allerdings betrug der O-Cu-O-Winkel statt der für Cu^+ in hantelförmiger Koordination typischen 180° nur 162°.

Aus diesem Grunde war es wahrscheinlicher, daß die Elektronendichte in 2 m (0.05,0,0.25) einem Titanatom zuzuschreiben war. Dann mußte aber die Punktlage 2 n (0.04, 0.5,0.29) zusätzlich zu Na^+ durch O^{2-} besetzt werden, um Elektroneutralität und oktaedrische Umgebung des Ti^{4+} zu gewährleisten. Die Abstände des Ti^{4+} zu O^{2-} lagen dann im gängigen Bereich von 185 - 228 pm, der Abstand zu Ti 3 (266.5 pm) in der Größenordnung des im Ti_3O_5 [94] gefundenen kürzesten Ti-Ti-Abstandes (261 pm).

Die beiden diskutierten Möglichkeiten - Ti^{4+} oder Cu^+ in 2 m - wurden rechnerisch durchgespielt; erwartungsgemäß traten keine nennenswerten Unterschiede im R-Wert auf. Allerdings erschien die Variante mit Ti^{4+} in 2 m und O^{2-}

in 2 n doch plausibler, da sich für die Besetzung von 2 m mit Ti^{4+} derselbe Wert (ca. 0.10) wie für die teilweise Besetzung von 2 n mit O^{2-} (ca. 0.10) errechnete.
Zum Abschluß der Berechnungen wurde das Natrium in Punktlage 1 d etwas aus seiner Position verschoben und besetzte nunmehr halb die Punktlage 2 m. Dadurch sank der R-Wert auf 7.3 % und das Grundgerüst der TiO_6-Oktaeder sowie die Position der zum Ladungsausgleich benötigten Kationen konnten als gesichert gelten. Die Atomparameter und -abstände sind in den Tabellen 15 und 16 zusammengestellt. Die beobachteten und berechneten F-Werte finden sich im Anhang, Tabelle 30.

Tabelle 15: Kristallographische Daten von $Na_2Ti_{12}O_{25}$

Raumgruppe: P 2/m - C_{2h}^1
Formeleinheiten/EZ: 1
Besetzte Punktlagen (in Klammern Standardabweichung):

Atome	Punktlage	Parameter		
Ti 1	2 m	0.1239(2)	0	0.9889(2)
Ti 2	2 m	0.1770(1)	0	0.6840(2)
Ti 3	2 m	0.2434(2)	0	0.3957(2)
Ti 4	2 n	0.4079(2)	0.5	0.3635(2)
Ti 5	2 n	0.7078(2)	0.5	0.0340(2)
Ti 6	2 n	0.6486(2)	0.5	0.3227(2)
O 1	1 a	0	0	0
O 2	2 m	0.1751(6)	0	0.2068(8)
O 3	2 m	0.3785(6)	0	0.3724(8)
O 4	2 m	0.1343(6)	0	0.4785(8)
O 5	2 m	0.3175(6)	0	0.6438(8)
O 6	2 m	0.0753(6)	0	0.7604(8)
O 7	2 m	0.2585(6)	0	0.9300(8)
O 11	2 n	0.8424(6)	0.5	0.0091(9)
O 12	2 n	0.6015(6)	0.5	0.1215(8)
O 13	2 n	0.3660(6)	0.5	0.1551(8)
O 14	2 n	0.7819(6)	0.5	0.2819(8)
O 15	2 n	0.7819(6)	0.5	0.2819(8)
O 16	2 n	0.2768(6)	0.5	0.4334(8)
1 Na 1	2 m	0.5070(11)	0	0.9760(13)
1 Na 2	2 n	0.0427(9)	0.5	0.2951(13)
Restelektronendichte	2 m	0.0553(8)	0	0.2570(12)

Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors: +)

($U_{ij} \cdot 10^4$; $U_{12} = U_{23} = 0$)

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
Ti 1	86(7)	177(41)	108(6)	33(5)
Ti 2	79(7)	137(40)	82(5)	25(5)
Ti 3	108(7)	108(41)	64(5)	18(5)
Ti 4	94(8)	151(42)	102(6)	28(6)
Ti 5	137(9)	163(42)	84(6)	11(6)
Ti 6	127(8)	262(45)	89(6)	38(6)
O 1	106(50)	325(228)	236(56)	38(44)
O 2	153(36)	185(142)	28(20)	-7(22)
O 3	110(31)	218(144)	92(23)	9(22)
O 4	80(30)	202(139)	79(23)	6(22)
O 5	97(31)	166(142)	58(21)	15(21)
O 6	65(27)	225(143)	104(24)	31(22)
O 7	120(32)	156(136)	99(24)	12(23)
O 11	109(31)	278(138)	116(25)	19(23)
O 12	100(32)	277(150)	78(24)	27(23)
O 14	91(30)	357(145)	87(23)	26(21)
O 15	73(28)	173(133)	94(23)	20(21)
O 16	100(31)	298(146)	103(25)	24(23)
O 13	isotrop		U = 0.0096(14)	
Na 1	isotrop		U = 0.0453(31)	
Na 2	isotrop		U = 0.0197(30)	
Restelektronendichte	isotrop		U = 0.0073(18)	

Besetzungsfaktoren (in Klammern Standardabweichung):

Ti 1	0.5044(43)	=	100.9 %
Ti 2	0.5059(42)	=	101.2 %
Ti 3	0.4999(41)	=	100.0 %
Ti 4	0.4985(43)	=	99.7 %
Ti 5	0.4970(43)	=	99.4 %
Ti 6	0.4891(43)	=	97.8 %
O 1	0.2599(100)	=	104.0 %
O 2	0.5014(128)	=	100.3 %
O 3	0.5321(125)	=	106.4 %
O 4	0.5107(127)	=	102.1 %
O 5	0.5012(123)	=	102.4 %
O 6	0.5223(120)	=	104.4 %
O 7	0.5427(126)	=	108.5 %
Na 1	0.3474(95)	=	139.0 %
Na 2	0.2194(68)	=	87.8 %
Restelektronendichte als			
Ti	0.0976(33)	=	39.0 %
Cu	0.0810(29)	=	32.4 %

+) in Klammern Standardabweichung

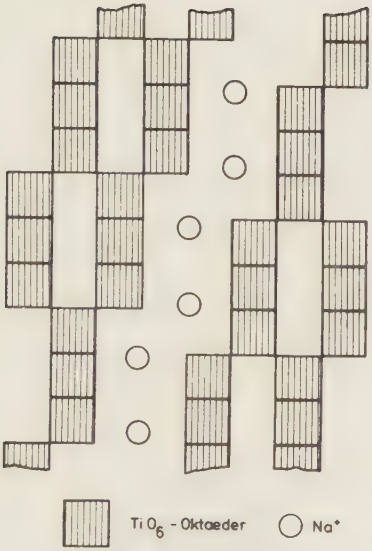
Tabelle 16: Atomabstände [pm] im $Na_2Ti_{12}O_{25}$
(in Klammern Standardabweichung)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ti 1 - O 1	182.1(24)	Ti 2 - O 6	179.7(82)
Ti 1 - O 2	194.2(82)	Ti 2 - O 4	182.6(82)
Ti 1 - O 6	203.1(82)	Ti 2 - O 5	216.2(82)
Ti 1 - O 7	216.0(82)	Ti 2 - O 7	225.1(82)
Ti 1 - O 11	194.9(20)	Ti 2 - O 14	197.8(24)
O 11 - O 7	254.2(74)	O 14 - O 5	257.7(75)
O 11 - O 2	270.6(81)	O 14 - O 7	266.5(80)
O 11 - O 6	284.7(84)	O 14 - O 6	290.2(86)
O 11 - O 1	297.7(60)	O 14 - O 4	290.6(86)
O 1 - O 2	271.6(79)	O 4 - O 6	295.5(112)
O 1 - O 6	272.2(79)	O 4 - O 5	266.5(111)
O 7 - O 6	267.7(111)	O 7 - O 6	267.7(111)
O 7 - O 2	311.3(112)	O 7 - O 5	299.3(112)
Ti 1 - Ti 2	311.6(27)	Ti 2 - Ti 1	311.6(27)
Ti 1 - Ti 3	367.5(25)	Ti 2 - Ti 3	306.9(28)
Ti 1 - Ti 1'	364.3(34)	Ti 2 - Ti 6	316.3(27)
Ti 1 - Ti 5	313.2(27)		
Ti 3 - O 4	193.3(82)	Ti 4 - O 15	185.0(82)
Ti 3 - O 5	224.4(82)	Ti 4 - O 13	185.1(82)
Ti 3 - O 2	175.0(82)	Ti 4 - O 16	213.9(82)
Ti 3 - O 3	202.2(82)	Ti 4 - O 15	216.8(82)
Ti 3 - O 16	196.1(22)	Ti 4 - O 3	194.2(19)
O 16 - O 4	292.7(85)	O 3 - O 16	253.3(74)
O 16 - O 5	265.5(79)	O 3 - O 13	272.4(81)
O 16 - O 2	290.6(86)	O 3 - O 15	287.2(85)
O 16 - O 3	253.3(74)	O 3 - O 15'	296.5(85)
O 2 - O 3	291.6(111)	O 16 - O 13	316.1(112)
O 2 - O 4	273.1(112)	O 16 - O 15	267.1(111)
O 5 - O 3	287.7(112)	O 15 - O 15'	255.3(112)
O 5 - O 4	266.5(111)	O 15 - O 13	284.0(112)
Ti 3 - Ti 1	367.5(25)	Ti 4 - Ti 4'	311.9(29)
Ti 3 - Ti 2	306.9(28)	Ti 4 - Ti 5	358.8(25)
Ti 3 - Ti 6	324.3(21)	Ti 4 - Ti 6	322.1(28)
		Ti 4 - Ti 6'	360.0(34)
		Ti 4 - Ti 3	311.3(27)
Ti 5 - O 13	177.6(82)	Ti 6 - O 12	179.3(82)
Ti 5 - O 12	192.3(82)	Ti 6 - O 15	185.7(82)
Ti 5 - O 11	202.1(82)	Ti 6 - O 14	206.2(82)
Ti 5 - O 14	224.3(82)	Ti 6 - O 16	220.6(82)
Ti 5 - O 7	195.5(21)	Ti 6 - O 5	195.4(21)
O 7 - O 11	254.2(74)	O 5 - O 14	257.7(75)
O 7 - O 14	266.5(80)	O 5 - O 16	265.5(79)
O 7 - O 12	290.1(84)	O 5 - O 12	286.8(85)
O 7 - O 13	291.7(86)	O 5 - O 15	288.3(85)
O 14 - O 12	261.8(111)	O 16 - O 14	299.1(112)
O 14 - O 11	288.6(112)	O 16 - O 15	267.1(111)
O 12 - O 14	261.8(111)	O 12 - O 15	288.0(112)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ti 5 - Ti 6	301.7(28)	Ti 6 - Ti 4	322.1(28)
Ti 5 - Ti 4	358.8(25)	Ti 6 - Ti 5	301.7(28)
Ti 5 - Ti 1	313.2(27)	Ti 6 - Ti 2	316.3(27)
Na 1 - O 6	250.0(89)	Na 2 - O 12	246.0(88)
Na 1 - O 4	263.5(97)	Na 2 - O 12'	249.4(91)
Na 1 - O 2	295.8(105)	Na 2 - O 13	310.3(109)
Na 1 - O 1	323.1(94)	Na 2 - O 7	325.7(136)
Na 1 - O 16	329.2(137)	Na 2 - Ti 5	337.8(94)
Na 1 - O 11	333.5(138)	Na 2 - Ti 6	357.7(99)
Na 1 - Ti 3	336.8(94)	Na 2 - Ti 5'	361.2(97)
Na 1 - Ti 1	357.0(98)	Na 2 - Na 2'	381.4(23)
Na 1 - Ti 2	374.4(98)		
Na 1 - Na 1	377.6(0)		
Restelektronendichte (RE):			
RE - O 6	184.9(119)		
RE - O 2	191.1(119)		
RE - O 4	205.0(119)		
RE - O 1	228.3(89)		
RE - Na 1	193.9(33)		
RE - Ti 3	266.5(93)		
RE - Ti 1	290.8(91)		
RE - Ti 1'	292.8(92)		
RE - Ti 2	354.7(93)		

D.4.3 Strukturbeschreibung

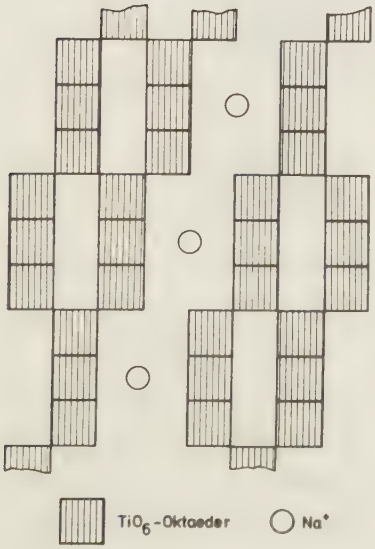
Trotz der verbleibenden Unsicherheiten bezüglich der Art und der Verteilung der Kationen, die die Ladungen des TiO_6-Oktaedergerüstes ausgleichen, kann als gesichert gelten, daß die gelborange Phase als $Na_2Ti_{12}O_{25}$ zu beschreiben ist. Die Struktur lehnt sich zum Teil eng an die des $Na_2Ti_6O_{13}$ an. Bestimmend sind wieder TiO_6-Oktaeder, von denen jeweils 3 über Kanten der Länge nach verknüpft sind. Innerhalb einer Schicht (y=0) werden diese Dreiereinheiten wie im $Na_2Ti_6O_{13}$ zu Doppelketten zusammengelagert, deren Lage zueinander in beiden Verbindungen allerdings verschieden ist (s. Abb. 30).



$Na_2Ti_6O_{13}$

Abbildung 30:

Anordnung der Doppelketten im $Na_2Ti_6O_{13}$ und $Na_2Ti_{12}O_{25}$ (y = 0)



$Na_2Ti_{12}O_{25}$

Während sich im $Na_2Ti_6O_{13}$ dieser Aufbau auch in der Schicht mit $y = \frac{1}{2}$ fortgesetzt, wird im $Na_2Ti_{12}O_{25}$ dort ein anderes Verknüpfungsprinzip verwirklicht. Die Dreiereinheiten der Oktaeder werden nicht mehr ausschließlich über Ecken, sondern zusätzlich über Kanten verknüpft (Abb. 31):

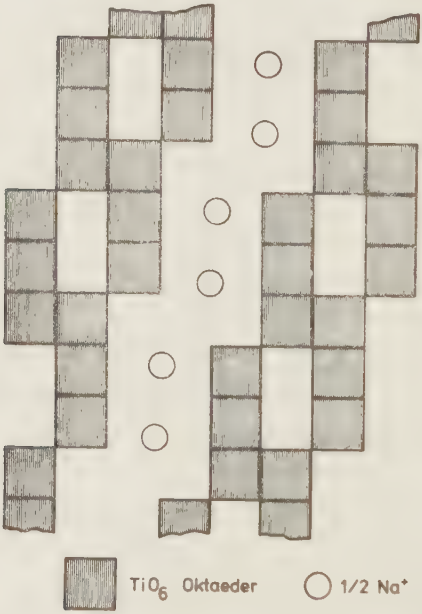


Abbildung 31:
Anordnung der Doppelketten im $Na_2Ti_{12}O_{25}$ ($y = \frac{1}{2}$)

Die beiden verschiedenartigen Schichten werden so übereinandergelagert, daß jedes TiO_6-Oktaeder über Kanten mit einem darüber- bzw. darunterliegenden TiO_6-Oktaeder verbunden ist. Dadurch kommen die jeweils zwei oder drei "leeren" Oktaederperioden entsprechenden Zwischenräume in den Doppelketten ober- bzw. unterhalb der Natriumionen zu liegen. Na 2 ($y = \frac{1}{2}$) besitzt dann die von $Na_2Ti_6O_{13}$ her bekannte verzerrt würfelförmige Koordination mit Na-O-Abständen von 250-323 pm.

Na 1 (y = 0) weist hingegen eine verzerrte trigonal prismatische Umgebung (Na-O-Abstände von 246-310 pm) auf. Die Elementarzelle des $Na_2Ti_{12}O_{25}$ ist in Abb. 32 dargestellt. Der Pfeil kennzeichnet die strittige Position, deren Besetzung nicht sicher festgelegt werden konnte. Aus der Zeichnung wird ersichtlich, daß, gleichgültig ob nun eine Besetzung mit Titan oder Kupfer diskutiert wird, dies nicht ohne starken Einfluß auf das Atom in der darüberliegenden (schraffierten) Position bleiben kann.

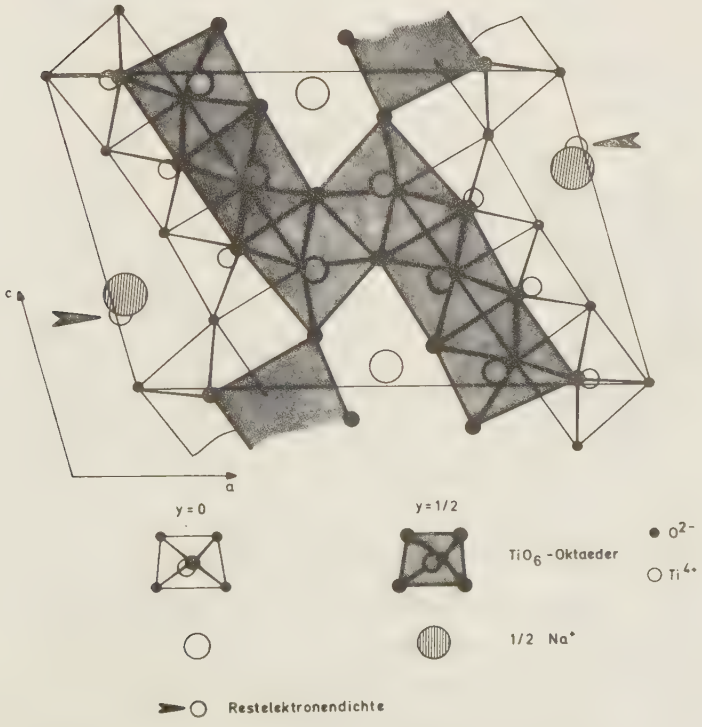


Abbildung 32: Elementarzelle des $Na_2Ti_{12}O_{25}$

D.5 Diskussion

Die Anordnung der TiO_6-Oktaeder im $Na_2Ti_6O_{13}$ läßt sich formal durch kristallographische Scherung[91] in die des $Na_2Ti_{12}O_{25}$ überführen. Dabei können sich - da die Schichten im $Na_2Ti_6O_{13}$ untereinander völlig gleichwertig sind - entweder entlang der Linie der Na^+ in y = 0 oder der Na^+ in $y = \frac{1}{2}$ die in Abb. 33 durch Pfeile gekennzeichneten Blöcke um eine einem TiO_6-Oktaeder entsprechende Periode gegeneinander verschieben. In beiden Fällen bleibt dann in einer Schicht das Prinzip der ausschließlichen Eckenverknüpfung der Oktaeder-Dreierverbände gewahrt. In der jeweils darüber- oder darunterliegenden Schicht verbinden sich jedoch die Dreierverbände über gemeinsame Kanten zu Doppelketten, wodurch aus einer $Ti_{12}O_{26}^{4-}$-Baugruppe eine $Ti_{12}O_{25}^{2-}$-Einheit entsteht.

Die niedrige Reaktionstemperatur macht für die Scherung einen von S. Andersson und B.G. Hyde[34] vorgeschlagenen Mechanismus wahrscheinlich[100]. Demnach ordnen sich Sauerstoff-Fehlstellen, deren Bildung vermutlich einerseits durch Diffusion von Na^+ aus dem Kristallinnern, andererseits durch an der Kristalloberfläche ablaufende Prozesse mit der umgebenden Salzschmelze erleichtert ist, zunächst zu partiellen Versetzungen. Diese bilden gleichsam Elemente von Scherungslinien, die sich mit der Entstehung neuer O^{2-}-Fehlstellen immer weiter ausdehnen und schließlich den ganzen Kristall durchdringen. Da die Wahrscheinlichkeit des ersten Reaktionsschrittes - Schaffung der O^{2-}-Fehlstellen - im $Na_2Ti_6O_{13}$ für die Schichten mit y = 0 und $y = \frac{1}{2}$ gleich groß ist,

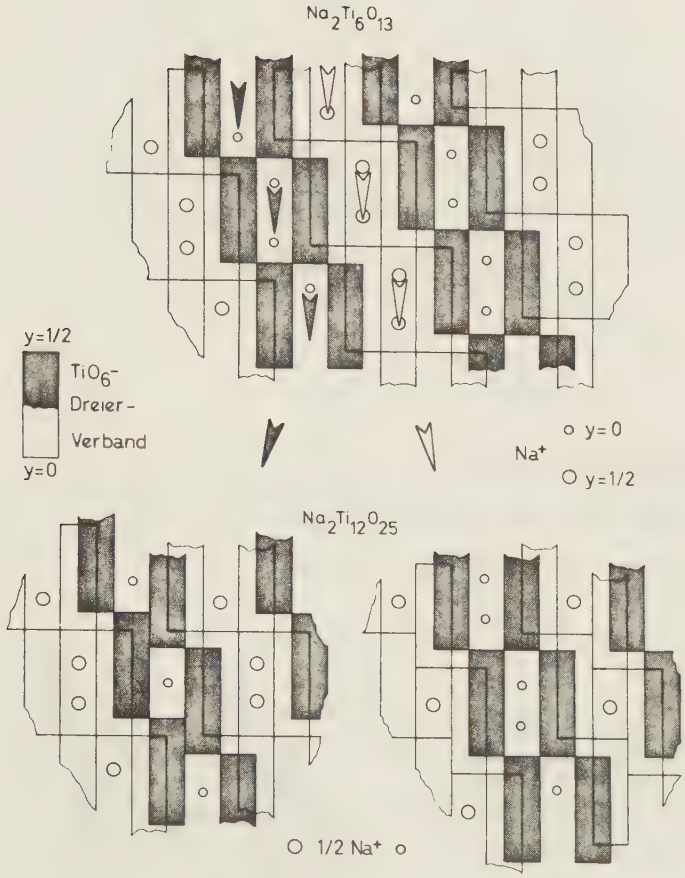


Abbildung 33: Aus den gleichwertigen Schichten des $Na_2Ti_6O_{13}$ entstehen durch Scherung zwei verschiedene Abfolgen von Schichten aus kanten- oder eckenverknüpften Dreier-Oktaeder-Doppelketten im $Na_2Ti_{12}O_{25}$

sollten sich im Kristall mit gleicher Häufigkeit Bereiche bilden, die sich durch die y-Parameter ecken- und kantenverknüpfter Oktaeder-Doppelketten unterscheiden. Bezeichnet man eckenverknüpfte Doppelketten mit E, kantenverknüpfte Doppelketten mit K und den y-Parameter mit dem Index $_0$ bzw. $_{0.5}$, so lassen sich die beiden möglichen Anordnungen durch

$$\begin{array}{cccc} \cdots & K_{0.5} & K_{0.5} & K_{0.5} \cdots \\ \cdots & E_0 & E_0 & E_0 \cdots \end{array}$$

und

$$\begin{array}{cccc} \cdots & E_{0.5} & E_{0.5} & E_{0.5} \cdots \\ \cdots & K_0 & K_0 & K_0 \cdots \end{array}$$

symbolisieren. In den Bereichen, in denen ein mögliches Anordnungsmuster in das andere übergeht, treten innerhalb der Schicht Diskontinuitäten auf (Abb. 34):

$$\begin{array}{cccccccc} \cdots & K_{0.5} & K_{0.5} & K_{0.5} & E_{0.5} & E_{0.5} & E_{0.5} & \cdots \\ \cdots & E_0 & E_0 & E_0 & K_0 & K_0 & K_0 & \cdots \\ \cdots & K_{0.5} & K_{0.5} & K_{0.5} & E_{0.5} & E_{0.5} & E_{0.5} & \cdots \\ \cdots & E_0 & E_0 & E_0 & K_0 & K_0 & K_0 & \cdots \end{array}$$

An diesen Stellen treffen formal zwei verschiedene Verknüpfungsprinzipien, nämlich das des $Na_2Ti_6O_{13}$

$$\begin{array}{cccc} \cdots & E_{0.5} & E_{0.5} & E_{0.5} \cdots \\ \cdots & E_0 & E_0 & E_0 \cdots \end{array}$$

und das einer bisher unbekannten Bronze $Na_xTi_6O_{12}$ [93] bzw. einer hypothetischen TiO_2-Modifikation (Abb. 35) mit der Abfolge

$$\begin{array}{cccc} \cdots & K_{0.5} & K_{0.5} & K_{0.5} \cdots \\ \cdots & K_0 & K_0 & K_0 \cdots \end{array}$$

zusammen.

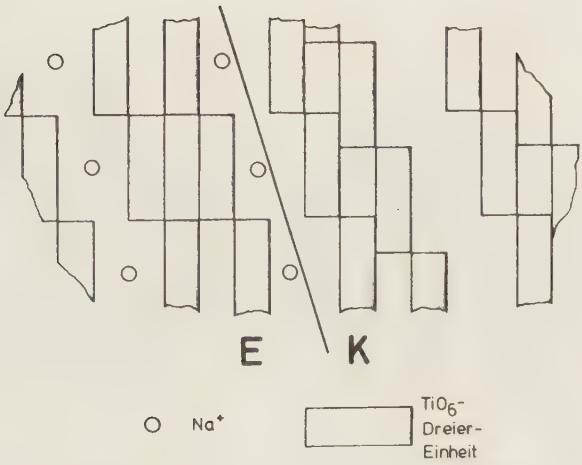


Abbildung 34: $Na_2Ti_{12}O_{25}$: Grenzfläche zwischen den beiden möglichen Anordnungen der TiO_6-Oktaeder

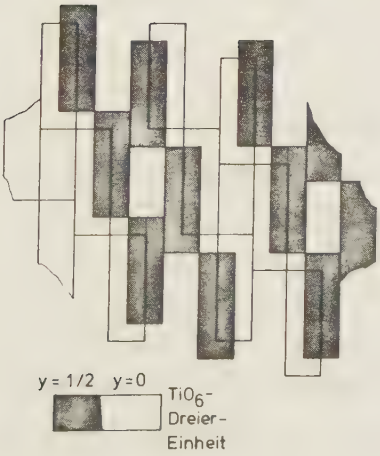


Abbildung 35: TiO_6-Oktaedergerüst der hypothetischen Bronze $Na_xTi_6O_{12}$ bzw. der hypothetischen TiO_2-Modifikation

Die Elektroneutralitätsbedingung erfordert für die eckenverknüpften Oktaeder-Doppelketten ($Ti_6O_{13}^{2-}$) zusätzlich Kationen (Na^+), die den Zusammenhalt zwischen den Doppelketten verstärken. Hingegen sind die kantenverknüpften Doppelketten (Ti_6O_{12}) nach außen elektroneutral; daher sind an den Grenzflächen $E_0 - K_0$ und $E_{0.5} - K_{0.5}$ wegen des verschiedenen Kationenbedarfs keine anziehenden, sondern vermutlich sogar abstoßende Wechselwirkungen der Schichten untereinander anzunehmen. Die Abstände $E_0 - K_0$ bzw. $E_{0.5} - K_{0.5}$ sollten deshalb größer sein als $E_0 - E_0$, $E_{0.5} - E_{0.5}$, $K_0 - K_0$ und $K_{0.5} - K_{0.5}$, was letzlich für den Kristall einen lamellenartigen Aufbau parallel zur b-Achse zur Folge hat. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, daß sich die gelborangen Kristalle leicht parallel zur b-Achse in dünne Plättchen aufspalten ließen. Die Farbe ist wohl auf intralamellar eingelagertes Cu^+ zurückzuführen. Geringfügige Verschiebungen der Lamellen gegeneinander sollten bei Weissenbergaufnahmen zu Reflexverbreiterung und Unschärfe führen. Diese Phänomene ließen sich bei einer Vielzahl äußerlich einwandfreier, aber für eine Strukturbestimmung wegen zu unscharfer Reflexe ungeeigneter Kristalle beobachten.

Indizien für einen Aufbau des $Na_2Ti_{12}O_{25}$ aus Lamellen mit verschiedener Schichtabfolge $E_0 - K_{0.5}$ bzw. $K_0 - E_{0.5}$ ergeben sich auch aus einer sorgfältigen Analyse der röntgenographisch ermittelten Elektronendichteverteilung. In Abb. 36 sind die beiden möglichen Anordnungen der Schichten gegenübergestellt.

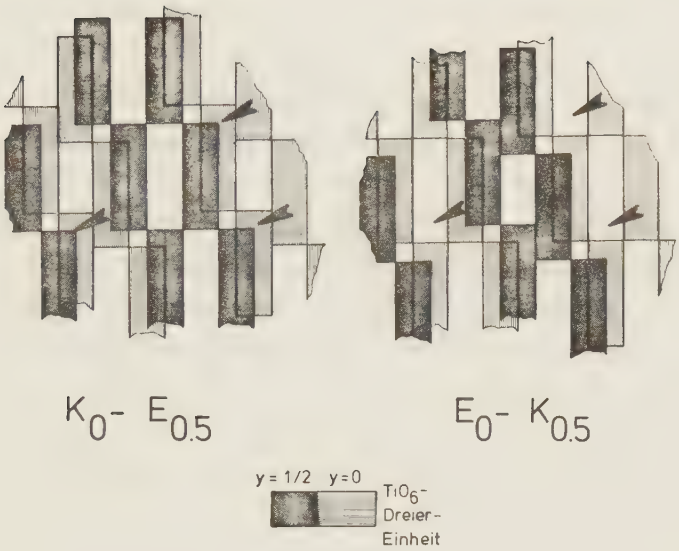


Abbildung 36: Beide möglichen Schichtabfolgen im $Na_2Ti_{12}O_{25}$ (ohne Na^+)

Die Pfeile kennzeichnen Positionen, an denen bei der Abfolge E_0 - $K_{0.5}$ keine Elektronendichte, bei der Abfolge K_0 - $E_{0.5}$ eine einem Ti^{4+} entsprechende Elektronendichte zu erwarten ist. In Kristallen, in denen beide Abfolgen auftreten, sollte an diesen Stellen eine im Vergleich zu den benachbarten Ti^{4+}-Ionen verminderte Elektronendichte zu finden sein. Aus dem Verhältnis der Elektronendichten läßt sich dann auf den Anteil der beiden Phasen am Gesamtkristall schließen.
Die in Abb. 36 markierten Positionen sind diejenigen, an denen der in der vorliegenden Arbeit untersuchte $Na_2Ti_{12}O_{25}$-Kristall ca. 0.10 der Elektronendichte eines benachbarten

Ti^{4+} aufwies. Daraus läßt sich folgern, daß dieser Kristall offenbar zwar hauptsächlich aus $Na_2Ti_{12}O_{25}$ der Abfolge E_0 - $K_{0.5}$ bestand, aber doch einen merklichen Anteil der Phase K_0 - $E_{0.5}$ enthielt. Die Anordnung der verschiedenen Bereiche zueinander, ihre Häufigkeit und Ausdehnung läßt sich mit röntgenographischen Methoden nicht mehr ermitteln. In diesem Zusammenhang könnten moderne Verfahren der hochauflösenden Elektronenmikroskopie, die in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen haben[61,66], Unregelmäßigkeiten des Schichtaufbaus sichtbar machen.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen läßt sich vermuten, daß durch den Einsatz anderer Salzschmelzen, insbesondere solcher mit niedrigem Schmelzpunkt und reduzierenden Eigenschaften (z.B. $SnCl_2$), Zugang zu weiteren Natriumtitanaten und wahrscheinlich auch Bronzen gefunden werden kann. Da dieses Gebiet offenbar die Grenze der Leistungsfähigkeit röntgenographischer Untersuchungsmethoden erreicht, sollten zusätzlich moderne elektronenmikroskopische Verfahren zur Untersuchung herangezogen werden. Darüber hinaus erscheint es nötig, Ionenaustauschreaktionen erneut zu überprüfen, bei denen aus einer leichten Änderung der Gitterkonstanten auf Einlagerung von Kationen geschlossen wurde. Offenbar kann auch bei Umlagerungen des Grundgerüstes ohne Kationeneinbau die Elementarzellenmetrik von Schichtstrukturen geringfügig geändert werden.

E Anhang

E.1 Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Strukturbestimmung

E.1.1 Aufnahmemethoden an mikrokristallinen Proben

Zur Identifizierung und Gitterkonstantenbestimmung von mikrokristallinen Proben wurde in der Hauptsache das Guinierverfahren (Guinier-System 621, Fa. Huber, Rimsting) herangezogen, das in letzter Zeit das früher gebräuchliche Verfahren nach Debye-Scherrer abgelöst hat. Kennzeichnend für die Guinier-Methode ist, daß durch Verwendung einer Strichfokusröhre und eines geeigneten Monochromatorkristalls ein streng monochromatischer Röntgenstrahl auf eine sehr feine Linie fokussiert wird. Wenn diese Linie, die auf eine dünne Folie aufgetragene Probe und der Filmzylinder auf dem von Seemann und Bohlin angegebenen Fokussierungskreis liegen, werden die Röntgeninterferenzen scharf abgebildet. Ein besonderer Vorteil dieser Methode besteht darin, daß durch die Verwendung von Eichsubstanzen Mängel aufnahmetechnischer Art weitgehend ausgeschlossen werden können.
Auf dem gleichen Prinzip beruht die Simon-Guinier-Kamera[95] (Fa. Enraf-Nonius, Solingen), bei der sich die Proben in evakuierten, abgeschmolzenen Quarz-Markröhrchen befinden. Sie dient gewöhnlich zur Beobachtung temperaturabhängiger Phasenumwandlungen und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit vor allem zu Tieftemperaturuntersuchungen im Zusammenhang mit dynamischen Jahn-Teller-Effekten herangezogen.

E.1.2 Bestimmung der Gitterkonstanten

Die Guinieraufnahmen - meist mit Germanium (a = 565.76 pm[96]) als Eichsubstanz - wurden mittels eines Koinzidenzmaßstabs (Fa. Hartmann & Braun, Typ 941) auf 0.02 mm genau vermessen. Aus diesen Daten wurden dann mit einem Indizier- und Verfeinerungsprogramm (E. Ecker und N. Hoffmann, Mineralog. Inst. Univ. Karlsruhe) Indizierung und Gitterkonstanten der Proben berechnet. Dabei wurden teils durch Vergleich, teils aus Einkristalldaten oder nach dem Verfahren von P.M. deWolff[97] gefundene, vorläufige Kristalidaten nach einem Least-Squares-Verfahren verfeinert.

E.1.3 Bestimmung der Dichte und der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

Die Dichte wurde experimentell in einem Pyknometer (Fassungsvermögen 1 ml) mit Toluol als Sperrflüssigkeit ermittelt; die Einwaagen lagen bei ca. 100 mg. Dann konnte die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle (Z) aus dem Volumen der Elementarzelle (V_{EZ}), dem Molekulargewicht der Verbindung (MG) sowie aus der experimentell bestimmten Dichte (d_{exp}) errechnet werden:

$$Z = \frac{V_{EZ} \cdot N_L \cdot d_{exp}}{MG}$$

N_L = Loschmidt'sche Zahl

Das Volumen der Elementarzelle V_{EZ} kann nach

$$V_{EZ} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\alpha \cdot \sin\beta^* \cdot \sin\gamma$$

aus den realen (a,b,c,α,γ) bzw. reziproken (β^*) Gitterkonstanten ermittelt werden.

Die röntgenographische Dichte $d_{rö}$ beträgt dann

$$d_{rö} = \frac{Z \cdot MG}{V_{EZ} \cdot N_L}$$

E.1.4 Relative Reflexintensitäten mikrokristalliner Proben

Die Intensitäten mikrokristalliner Proben wurden mit Hilfe des Gunier-Zählrohrsystems 641 (Fa. Huber, Rimsting) zunächst über einen Schreiber registriert und anschließend planimetriert. Dabei wurden Reflexe, die nicht mehr auflösbar waren, zunächst gemeinsam planimetriert und die theoretischen Intensitäten entsprechend aufsummiert. Für einen Reflex hkl besteht zwischen der Intensität I_{hkl} und der Strukturamplitude $|F_{hkl}|$ bei Vernachlässigung von Absorption und Temperaturfaktor der Zusammenhang:

$$I_{hkl} = K^2 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot P \cdot L \cdot G \cdot M_{hkl}$$

K^2 = Skalierungsfaktor

P = Polarisierungsfaktor

L = Lorentzfaktor

G = Geometrischer Faktor

M = Flächenhäufigkeitszahl bei Pulveraufnahmen

Nach dieser Gleichung wurden aus den planimetrierten Intensitätswerten die F-Werte berechnet, die für den weiteren Gang der Strukturbestimmung (s. E.1.7, E.1.8) benötigt wurden.

E.1.5 Aufnahmemethoden an einkristallinen Proben

Einkristalle wurden gewöhnlich durch Schwenkaufnahmen in einer Weissenberg-Kamera (Fa. Huber, Rimsting) justiert. Aus Weissenberg- und Precession-Aufnahmen wurden vorläufige Gitterkonstanten, Interferenzbedingungen und Symmetrien abgeleitet. Die genauen Gitterkonstanten konnten aus geeichten Weissenbergaufnahmen (Germanium[96] als Eichsubstanz) bestimmt werden. Die Identität von Einkristallen mit Pulverproben wurde mittels einer Gandolfi-Kamera[99] nachgewiesen, mit der sich von Einkristallen "Pulveraufnahmen" herstellen lassen.

E.1.6 Relative Reflexintensitäten von Einkristallen

Geeignete Einkristalle wurden zum Teil an einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer (AED, Mo-Kα-Strahlung, Zr-Filter), zum Teil an einem Zweikreisdiffraktometer (Fa. Huber, Rimsting, Mo-Kα-Strahlung, Zr-Filter) vermessen. Aus dem Datensatz wurden für die spätere Strukturrechnung nur Intensitätswerte mit $I = 2.5\,\sigma(I)$ verwendet, wobei $\sigma(I)$ der Standardabweichung der Intensitätsmessung entspricht. Alle so gemessenen Intensitäten sind relative Intensitäten, die auf einen willkürlich

gewählten Standard bezogen sind. Sie können über einen Skalierungsfaktor, der sich aus den berechneten und beobachteten Strukturamplituden bestimmen läßt, an die absoluten Intensitäten angeglichen werden.

E.1.7 Strukturbestimmung

Die Lageparameter der Atome wurden aus Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen ermittelt.
Mit Hilfe der Fouriersynthese kann die Elektronendichte $\rho_{x,y,z}$ am Punkt x,y,z der Elementarzelle berechnet werden, wenn Betrag $|F|$ und Phasenwinkel α der Strukturfaktoren F_{hkl} bekannt sind:

$$\rho_{x,y,z} = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cdot \cos 2\pi\,(hx + ky + lz - \alpha'_{hkl})$$

$$= \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} ist gegeben durch:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\alpha_{hkl}} = |F_{hkl}| \cdot e^{2\pi i\alpha'_{hkl}}$$

$$= \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)}$$

Während die Strukturamplitude $|F_{hkl}|$ nach E.1.4 u. E.1.6 aus den gemessenen Intensitäten bestimmt werden kann, läßt sich der Phasenwinkel α und damit der Strukturfaktor F im allgemeinen nur berechnen, wenn die Atomparameter bekannt sind.

In der Differenzfouriersynthese wird statt der Strukturamplitude $|F_{hkl}|$ die Differenz aus den beobachteten und den berechneten Strukturamplituden $|F_{obs.}| - |F_{ber.}|$ verwendet. Der Vorteil gegenüber einer reinen Fouriersynthese besteht darin, daß störende Abbrucheffekte weitgehend ausgeschlossen werden können.

Die für die Rechnungen benötigten Atomformfaktoren können den International Tables[98] entnommen werden.

Die Pattersonsynthese ist eine Fouriersynthese mit $|F_{hkl}|^2$ als Koeffizienten.

Es gilt:

$$P_{u,v,w} = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2\pi i(hu + kv + lw)}$$

mit u,v,w = Koordinaten des Pattersonraumes

h,k,l = Miller'sche Indizes

Die Pattersonfunktion ist ein Abbild sämtlicher im Kristallraum auftretender zwischenatomarerer Vektoren. Diese sind so verschoben, daß alle von einem gemeinsamen Ursprung ausgehen; ihre Endpunkte stellen dann die Maxima der Pattersonfunktion dar. Das integrale Volumen eines solchen Maximums entspricht dem Produkt der Elektronenzahlen $Z_A \cdot Z_B$ der Atome A und B, zwischen denen der betreffende Vektor aufgespannt wird. Von den bei n Atomen in der Elementarzelle möglichen n^2 Pattersonmaxima fallen n im Ursprung zusammen. Daher rührt die charakteristische hohe Intensität des Maximums im Nullpunkt (V_{000}).

Für diese gilt:

$$V_{000} = \sum_{n} Z_n^2 \qquad \text{mit} \quad n = \text{Zahl der Atome}$$
$$Z_n = \text{Zahl der Elektronen des n-ten Atoms}$$

Analytisch werden die Verbindungsvektoren zweier Atome als Differenz der Atomkoordinaten dargestellt, die wie üblich als Bruchteile der kristallographischen Achsen definiert sind. Der Vektor zwischen den Punkten x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 im Kristallraum erhält im Pattersonraum die Koordinaten:

$$u = x_1 - x_2; \quad v = y_1 - y_2; \quad w = z_1 - z_2$$

Die Koordinaten der Pattersonmaxima lassen sich als Funktion der Atomkoordinaten durch Kombination der Punktlagen errechnen, die durch die Raumgruppensymmetrie vorgegeben sind.

E.1.8 Verfeinerung der Strukturparameter

Die Verfeinerung der Strukturparameter wurde mit dem Programmsystem von G.M. Sheldrick[12] durchgeführt, das nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die beobachteten und berechneten F-Werte einander angleicht.
Zunächst wurden gewöhnlich der Skalierungsfaktor und die Lageparameter der Atome, dann für die einzelnen Atomsorten die isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Diese sind gegeben durch:

$$\gamma_{iso} = e^{-B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2} \qquad \text{und} \quad U_{iso} = \sqrt{B/8\pi^2}$$

Nach Möglichkeit wurden darüber hinaus die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors verfeinert. Diese sind durch die folgende Darstellung des Temperaturfaktors γ definiert:

$$\gamma = e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)}$$

Als Maß für die Übereinstimmung diente der konventionelle Richtigkeitskoeffizient R:

$$R = \frac{\Sigma|F_{obs.} - F_{ber.}|}{\Sigma|F_{obs.}|}$$

E.2 Tabellen

Tabelle 17: Indizierung der Guinieraufnahmen von α-Cu_3TiO_4, β-Cu_3TiO_4 und "Cu_2NiTiO_4" +)

Verbindung	d_{obs}	h	k	l	d_{ber}
α-Cu_3TiO_4	572.968	0	0	3	572.976
	286.468	0	0	6	286.488
	260.216	1	0	1	260.211
	251.690	0	1	2	251.703
	224.482	1	0	4	224.475
	166.460	0	1	8	166.457
	151.987	1	1	0	151.984
	143.923	1	0	10	143.926
	143.253	0	0	12	143.244
β-Cu_3TiO_4	572.293	0	0	2	572.970
	286.511	0	0	4	286.485
	256.419	1	0	1	256.620
	239.076	1	0	2	239.253
	216.655	1	0	3	216.792
	193.789	1	0	4	193.863
	191.007	0	0	6	190.990
	172.799	1	0	5	172.873
	154.596	1	0	6	154.602
	152.029	1	1	0	152.021
	150.821	1	1	1	150.700
	143.293	0	0	8	143.242
"Cu_2NiTiO_4"	574.030	0	0	3	574.331
	287.100	0	0	6	287.166
	257.709	1	0	1	257.823
	249.615	0	1	2	249.577
	223.066	1	0	4	223.069
	191.500	0	0	9	191.444
	166.088	0	1	8	166.056
	150.553	1	1	0	150.549
	143.717	1	0	10	143.752
	133.346	1	1	6	133.337

+) Cu-$K\alpha_1$-Strahlung (λ = 154.05 pm), Germanium als Eichsubstanz

d-Werte in pm

Tabelle 18: ß-Cu_3TiO_4: Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
0	1	0	76	60	0	3	2	46	31	0	1	5	362	344
-1	2	0	628	671	-2	4	2	42	33	0	2	5	210	-198
0	2	0	84	74	-1	4	2	120	124	-1	3	5	126	125
-1	3	0	59	67	0	1	3	203	-200	0	3	5	49	0
0	3	0	279	277	0	2	3	140	138	-1	4	5	70	-57
-2	4	0	195	198	-1	3	3	93	-92	0	4	5	54	41
-1	4	0	60	53	-1	4	3	55	44	0	0	6	271	-230
0	1	1	494	469	0	4	3	45	-31	0	1	6	503	499
0	2	1	265	-248	0	0	4	636	718	-1	2	6	100	-90
-1	3	1	150	150	0	1	4	188	188	0	2	6	317	312
0	3	1	45	0	-1	2	4	439	448	-1	3	6	214	214
-1	4	1	73	-66	0	2	4	109	123	0	3	6	9	-7
0	4	1	45	46	-1	3	4	88	92	-2	4	6	40	7
0	1	2	523	537	0	3	4	203	212	0	1	7	323	-342
-1	2	2	66	22	-2	4	4	148	158	0	2	7	195	190
0	2	2	331	334	-1	4	4	63	62	-1	3	7	114	-122
-1	3	2	224	226	0	4	4	37	53					
0	3	7	56	0	0	1	11	172	-166					
0	0	8	559	551	0	2	11	116	110					
0	1	8	102	101	-1	3	11	80	-75					
-1	2	8	344	357	0	0	12	375	402					
0	2	8	78	80	0	1	12	51	33					
-1	3	8	70	66	-1	2	12	264	277					
0	3	8	177	180	0	2	12	57	36					
0	1	9	144	141	0	1	13	163	163					
0	2	9	94	-95	0	2	13	106	-109					
-1	3	9	64	65	-1	3	13	43	76					
-1	4	9	49	-33	0	0	14	39	-31					
0	1	10	268	256	0	1	14	169	174					
-1	2	10	42	25	0	2	14	130	131					
0	2	10	186	183	0	1	15	74	-71					
-1	3	10	139	137	0	0	16	198	168					
-2	4	10	35	29	0	1	16	79	51					

Tabelle 19: α-Cu_3TiO_4: Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
-1	1	1	407	351	-4	4	4	182	190	0	1	8	923	1025
0	2	1	131	131	-1	4	4	236	234	-2	2	8	614	636
-2	3	1	61	50	0	1	5	169	-174	-1	3	8	457	439
-4	4	1	40	-31	-2	2	5	85	-88	-3	4	8	247	250
0	1	2	1279	1237	-1	3	5	75	-69	0	4	8	215	201
-2	2	2	778	737	-3	4	5	70	-64	-1	1	10	813	927
-1	3	2	532	494	0	4	5	52	-63	0	2	10	600	590
-3	4	2	278	272	-1	1	7	99	90	-2	3	10	411	413
0	4	2	206	216	-2	3	7	45	-4	-4	4	10	172	193
-1	1	4	840	839	-4	4	7	58	-44	-1	4	10	248	240
0	2	4	613	566	-1	4	7	42	-37	0	1	11	119	140
-2	3	4	420	400										
-2	2	11	62	58	-3	4	14	159	161					
-1	3	11	47	15	-1	1	16	396	428					
-3	4	11	55	-27	0	2	16	324	314					
0	4	11	39	-37	-2	3	16	255	243					
-1	1	13	38	-48	0	1	17	76	81					
0	2	13	46	-45	-1	1	19	90	103					
-2	3	13	54	-49	0	2	19	72	48					
-1	4	13	66	-55	-2	3	19	46	14					
0	1	14	444	417	0	1	20	353	352					
-2	2	14	326	309	-2	2	20	253	268					
-1	3	14	261	240	-1	3	20	207	212					

Tabelle 20: "Cu_2NiTiO_4": Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	0	3	16	-12	0	1	2	115	112	0	0	9	31	27
0	0	6	92	89	-1	1	4	71	68	0	1	8	85	92
-1	1	1	36	32	0	1	5	38	-30	-1	2	0	88	89
-1	2	6	45	46	0	2	4	42	36					
-1	2	6	45	46	-1	1	13	22	-23					
-2	2	2	60	58										

Tabelle 21: System Cu - O

Temperatur: 1000°C Einwaage: 4 mmol CuO
mit Sauerstoffvorgabe

Nr.	Atome O/1 Atom Cu im Bodenkörper	Gleichgew.-Druck P_{O_2} (Torr)
1	1.000	254.5
2	0.999	153.8
3	0.999	97.5
4	0.937	96.5
5	0.897	95.5
6	0.850	96.3
7	0.749	94.0
8	0.673	97.3
9	0.605	96.6
10	0.539	96.1
11	0.511	91.9
12	0.502	89.0
13	0.502	75.0
14	0.501	43.2

Tabelle 22: Temperaturabhängigkeit des univarianten Gleichgewichts $2\,CuO = Cu_2O + \frac{1}{2}\,O_2$

t(°C)	T(K)	$\frac{1}{T}\cdot 10^4(K^{-1})$	P_{O_2}(Torr)	P_{O_2}(atm.)	log P_{O_2}(atm.)
902	1175.15	8.509	16.0	0.0211	1.6767
922	1195.15	8.367	23.5	0.0309	1.5097
942	1215.15	8.229	34.5	0.0454	1.3430
962	1235.15	8.096	50.9	0.0670	1.1741
980	1253.15	7.980	70.7	0.0930	1.0314
1000	1273.15	7.854	96.5	0.1270	0.8963

Tabelle 23: System Cu - Ti - O

Versuchsreihe: 1 Einwaage: 4 mmol CuO/1 mmol TiO_2
Temperatur: 1000°C mit Sauerstoffvorgabe

Probe	Nr.	Atome O/1 Atom Cu im Bodenkörper	Gleichgew.-Druck P_{O_2} (Torr)
11	1	1.000	169.8
	2	0.936	126.3
	3	0.880	125.5
	4	0.835	113.9
	5	0.810	105.0
	6	0.791	97.5
	7	0.722	95.6
	8	0.722	95.6
	9	0.690	89.5
	10	0.661	61.3
	11	0.643	56.5
	12	0.597	55.7
	13	0.574	43.5
12	1	1.000	189.9
	2	0.970	126.6
	3	0.927	126.5
	4	0.872	125.9
	5	0.857	112.5
	6	0.791	96.5
	7	0.769	95.5
13	1	1.000	165.5
	2	0.989	143.5
	3	0.978	135.5
	4	0.963	128.5
	5	0.938	126.5
	6	0.922	127.5

Tabelle 24: System Cu - Ti - O

Versuchsreihe: 2 Einwaage: 4 mmol CuO/1.33 mmol TiO_2
Temperatur: 1000°C mit Sauerstoffvorgabe

Probe	Nr.	Atome O/1 Atom Cu im Bodenkörper	Gleichgew.-Druck P_{O_2} (Torr)
21	1	0.992	165.7
	2	0.959	142.5
	3	0.913	130.3
	4	0.876	125.5
	5	0.831	127.5
	6	0.821	124.3
	7	0.771	126.1
	8	0.733	114.7
	9	0.709	108.7
	10	0.696	96.5
	11	0.689	90.5
	12	0.657	82.5
	13	0.626	64.5
	14	0.616	60.5
	15	0.605	60.3
22	1	0.990	156.5
	2	0.926	124.5
	3	0.837	125.5
	4	0.770	122.1
	5	0.725	112.1
	6	0.700	97.5
23	1	0.991	156.1
	2	0.926	125.5
	3	0.879	124.9

Tabelle 25: System Cu - Ti - O

Versuchsreihe: 3 Einwaage: 4 mmol CuO/2 mmol TiO_2
Temperatur: 1000°C mit Sauerstoffvorgabe

Probe	Nr.	Atome O/1 Atom Cu im Bodenkörper	Gleichgew.-Druck P_{O_2} (Torr)
31	1	0.990	144.5
	2	0.922	127.7
	3	0.870	125.9
	4	0.821	126.1
	5	0.750	124.3
	6	0.731	117.7
	7	0.694	100.1
	8	0.678	61.5
	9	0.652	58.5
	10	0.620	58.5
	11	0.586	56.5
32	1	0.998	164.5
	2	0.934	135.5
	3	0.883	124.5
	4	0.833	127.2
	5	0.786	124.9
	6	0.742	120.5
	7	0.690	100.9
33	1	0.940	137.5
	2	0.872	127.5
	3	0.816	125.1

Tabelle 26: System Cu - Ti - O

Versuchsreihe: 4 Einwaage: 4 mmol CuO/4 mmol TiO_2
Temperatur: 1000°C mit Sauerstoffvorgabe

Probe	Nr.	Atome O/1 Atom Cu im Bodenkörper	Gleichgew.-Druck P_{O_2} (Torr)
41	1	0.986	171.5
	2	0.911	134.5
	3	0.834	126.7
	4	0.751	125.1
	5	0.710	120.5
	6	0.688	103.5
	7	0.669	63.5
	8	0.639	61.5
42	1	0.986	172.5
	2	0.911	134.9
	3	0.818	124.5
	4	0.746	124.3
	5	0.689	104.5
43	1	0.986	169.5
	2	0.957	144.2
	3	0.924	136.5
	4	0.884	132.5
	5	0.842	127.5

Tabelle 27: System Cu - Ti - O

Versuchsreihe: 5 Einwaage: 4 mmol CuO/6 mmol TiO_2
Temperatur: 1000°C mit Sauerstoffvorgabe

Probe	Nr.	Atome O/1 Atom Cu im Bodenkörper	Gleichgew.-Druck P_{O_2} (Torr)
51	1	0.932	162.5
	2	0.852	138.3
	3	0.774	126.5
	4	0.714	98.5
	5	0.678	73.5
	6	0.643	60.1
	7	0.614	59.7
52	1	0.966	185.5
	2	0.883	149.5
	3	0.808	129.1
	4	0.751	127.5
	5	0.697	90.1
53	1	0.969	188.5
	2	0.882	150.1
	3	0.777	129.5

Tabelle 28: Temperaturabhängigkeit des univarianten Gleichgewichts $3\ CuO + TiO_2 = Cu_3TiO_4 + \frac{1}{2}\ O_2$

t(°C)	T(K)	$\frac{1}{T}\cdot 10^4 (K^{-1})$	P_{O_2}(Torr)	P_{O_2}(atm.)	log P_{O_2}(atm.)
942	1215.15	8.229	52.9	0.06961	-1.15736
962	1235.15	8.069	61.1	0.08039	-1.09477
980	1253.15	7.980	84.9	0.11171	-0.95191
1000	1273.15	7.854	126.7	0.16670	-0.77804
1010	1283.15	7.793	159.8	0.21026	-0.67724
1020	1293.15	7.733	163.5	0.21513	-0.66730

Tabelle 29: $Na_2Ti_6O_{13}$: Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	0	0	46	-44	-26	0	1	21	24	-1	1	1	6	-7
6	0	0	12	12	-24	0	1	53	-56	1	1	1	54	55
8	0	0	44	49	-22	0	1	50	53	3	1	1	68	-65
10	0	0	56	-57	-16	0	1	7	6	5	1	1	26	-25
14	0	0	24	-22	-16	0	1	23	26	7	1	1	56	-53
16	0	0	11	-10	-14	0	1	24	-24	9	1	1	91	85
18	0	0	64	60	-10	0	1	28	-29	11	1	1	4	-3
20	0	0	32	-30	-8	0	1	71	87	13	1	1	70	-64
22	0	0	14	-15	-6	0	1	99	-113	15	1	1	58	51
24	0	0	10	7	-4	0	1	15	-18	17	1	1	7	7
26	0	0	20	24	-2	0	1	85	87	19	1	1	10	8
28	0	0	13	-10	2	0	1	5	-4	21	1	1	22	-18
1	1	0	77	104	4	0	1	28	-24	23	1	1	17	14
3	1	0	134	-136	6	0	1	31	31	27	1	1	28	25
5	1	0	15	-12	8	0	1	68	67	29	1	1	19	-17
7	1	0	4	9	10	0	1	78	74	-8	2	1	73	74
9	1	0	54	54	12	0	1	65	-60	-6	2	1	101	-95
13	1	0	49	45	14	0	1	20	20	-4	2	1	11	-11
15	1	0	64	-60	16	0	1	6	6	-2	2	1	50	51
17	1	0	90	82	20	0	1	19	-17	2	2	1	4	-4
21	1	0	44	-40	26	0	1	16	16	4	2	1	20	-19
25	1	0	21	21	28	0	1	19	19	6	2	1	21	21
2	2	0	53	-74	-27	1	1	12	11	8	2	1	51	47
4	2	0	28	-31	-25	1	1	14	14	10	2	1	64	61
6	2	0	6	7	-23	1	1	54	-47	12	2	1	64	-55
8	2	0	40	39	-21	1	1	31	27	14	2	1	20	19
10	2	0	26	-28	-17	1	1	15	14	16	2	1	7	5
14	2	0	23	-19	-15	1	1	28	-27	20	2	1	22	-15
16	2	0	11	-9	-13	1	1	9	-10	26	2	1	17	15
18	2	0	65	56	-11	1	1	7	-5	28	2	1	23	18
20	2	0	53	-28	-9	1	1	85	79	-25	0	2	15	21
22	2	0	17	-15	-7	1	1	6	-5	-26	0	2	18	-23
24	2	0	9	6	-5	1	1	8	4	-24	0	2	17	19
26	2	0	29	25	-3	1	1	126	126	-22	0	2	19	-20
-20	0	2	11	12	-29	1	2	20	19	23	1	2	24	22
-18	0	2	21	21	-21	1	2	9	-10	25	1	2	25	22
-16	0	2	13	11	-19	1	2	32	33	27	1	2	18	-15
-14	0	2	66	-70	-17	1	2	17	17	-8	2	2	41	-39
-12	0	2	49	54	-15	1	2	52	-51	-6	2	2	13	14
-10	0	2	106	122	-13	1	2	75	-68	-4	2	2	35	-33
-8	0	2	37	-44	-11	1	2	143	143	-2	2	2	33	36
-6	0	2	15	18	-9	1	2	81	-79	0	2	2	18	-19
-4	0	2	41	-47	-7	1	2	13	10	2	2	2	4	-2
-2	0	2	45	46	-5	1	2	9	-10	4	2	2	147	-149
0	0	2	30	-28	-3	1	2	41	41	6	2	2	167	162
2	0	2	9	-10	-1	1	2	28	29	8	2	2	11	11
4	0	2	200	-198	1	1	2	77	77	10	2	2	39	-35
6	0	2	216	219	3	1	2	41	-39	12	2	2	6	-6
8	0	2	13	14	5	1	2	33	-33	14	2	2	34	30
10	0	2	43	-41	7	1	2	187	183	16	2	2	8	6
12	0	2	5	-5	9	1	2	63	-57	20	2	2	20	16
14	0	2	37	36	11	1	2	44	-43	22	2	2	45	-34
16	0	2	10	8	13	1	2	21	-20	24	2	2	48	36
20	0	2	19	17	15	1	2	36	35	26	2	2	19	-14
22	0	2	38	-36	17	1	2	23	-21	-28	0	3	17	15
24	0	2	56	58	19	1	2	32	27	-22	0	3	11	-9
28	0	2	17	-15	21	1	2	40	-33					

Fortsetzung Tabelle 29:

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
-20	0	3	26	26	3	1	3	47	44	-12	0	4	11	14
-18	0	3	16	-17	5	1	3	20	16	-10	0	4	56	42
-16	0	3	55	-55	7	1	3	57	55	-8	0	4	68	-107
-14	0	3	28	26	13	1	3	32	-29	-6	0	4	70	-83
-10	0	3	53	60	15	1	3	52	47	-4	0	4	205	238
-8	0	3	18	-21	17	1	3	36	31	-2	0	4	32	-38
-6	0	3	12	13	19	1	3	67	-57	0	0	4	10	11
-4	0	3	40	-43	21	1	3	19	16	2	0	4	14	-12
-2	0	3	168	139	25	1	3	15	9	4	0	4	74	71
0	0	3	41	-37	27	1	3	17	-13	6	0	4	14	-15
2	0	3	45	-44	-8	2	3	20	-19	8	0	4	57	56
4	0	3	74	70	-6	2	3	9	7	10	0	4	94	-88
6	0	3	27	-26	-4	2	3	36	-35	12	0	4	37	34
10	0	3	41	-37	-2	2	3	145	143	14	0	4	43	40
12	0	3	7	-7	0	2	3	33	-33	16	0	4	21	-18
14	0	3	10	-9	2	2	3	44	-42	18	0	4	25	-22
16	0	3	94	86	4	2	3	57	55	22	0	4	16	15
18	0	3	17	-14	6	2	3	18	-17	26	0	4	21	24
20	0	3	20	-17	10	2	3	33	-31	-29	1	4	17	16
22	0	3	13	10	12	2	3	8	-4	-27	1	4	8	9
24	0	3	15	13	14	2	3	11	-9	-25	1	4	37	-40
-27	1	3	17	16	16	2	3	68	60	-23	1	4	12	9
-25	1	3	17	-15	18	2	3	20	-14	-21	1	4	25	26
-19	1	3	61	54	20	2	3	21	-15	-19	1	4	19	-16
-17	1	3	66	-60	22	2	3	15	9	-17	1	4	16	14
-15	1	3	29	27	24	2	3	16	12	-15	1	4	19	-20
-13	1	3	32	32	-28	0	4	17	16	-13	1	4	35	34
-11	1	3	20	22	-26	0	4	14	-19	-11	1	4	46	44
-9	1	3	9	-9	-24	0	4	15	-16	-9	1	4	15	13
-7	1	3	37	-37	-22	0	4	38	44	-7	1	4	131	-127
-5	1	3	34	-32	-20	0	4	17	-17	-5	1	4	149	151
-3	1	3	7	5	-18	0	4	25	26	-3	1	4	18	17
-1	1	3	52	50	-16	0	4	13	-16	-1	1	4	19	-19
1	1	3	35	-37	-14	0	4	11	-11	1	1	4	48	-45
3	1	4	14	-12	16	2	4	21	-16	16	0	5	14	-11
5	1	4	5	-5	18	2	4	22	-20	20	0	5	31	-28
7	1	4	26	25	22	2	4	17	14	22	0	5	36	37
9	1	4	18	18	26	2	4	31	23	24	0	5	14	14
11	1	4	88	-83	-28	0	5	30	-32	26	0	5	23	-27
13	1	4	116	108	-26	0	5	11	10	-27	1	5	16	-16
17	1	4	20	-19	-22	0	5	15	16	-25	1	5	9	6
19	1	4	22	-20	-20	0	5	14	14	-21	1	5	34	31
21	1	4	31	28	-18	0	5	15	-16	-19	1	5	19	-15
23	1	4	10	-9	-14	0	5	17	17	-17	1	5	9	-9
25	1	4	18	13	-12	0	5	43	49	-15	1	5	40	-35
-8	2	4	91	-85	-10	0	5	51	-55	-13	1	5	77	76
-6	2	4	64	-61	-8	0	5	17	18	-11	1	5	62	-59
-4	2	4	177	174	-6	0	5	11	-13	-9	1	5	10	9
-2	2	4	33	-33	-4	0	5	42	48	-7	1	5	49	46
0	2	4	9	9	-2	0	5	25	-27	-5	1	5	17	17
2	2	4	13	-14	0	0	5	16	-17	-3	1	5	55	55
4	2	4	56	54	2	0	5	90	-87	-1	1	5	5	3
6	2	4	11	-12	4	0	5	110	106	1	1	5	31	-28
8	2	4	51	48	6	0	5	42	39	3	1	5	49	-46
10	2	4	86	-76	8	0	5	45	-39	5	1	5	110	100
12	2	4	36	30	10	0	5	41	39	7	1	5	32	-29
14	2	4	42	37	14	0	5	23	21					

Fortsetzung Tabelle 29:

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
9	1	5	32	-27	2	0	6	162	156	25	1	6	19	-17
13	1	5	20	18	4	0	6	10	-11	-6	2	6	12	11
19	1	5	19	-18	6	0	6	8	-8	-4	2	6	56	55
21	1	5	11	10	8	0	6	57	-55	-2	2	6	19	-16
23	1	5	50	41	10	0	6	50	50	0	2	6	135	-126
25	1	5	29	-25	12	0	6	16	-17	2	2	6	156	126
-8	2	5	19	17	14	0	6	43	40	4	2	6	10	-9
-6	2	5	11	-11	16	0	6	12	-11	6	2	6	7	-5
-4	2	5	50	46	18	0	6	21	-19	8	2	6	35	-30
-2	2	5	25	-20	20	0	6	57	54	10	2	6	29	27
0	2	5	11	-11	24	0	6	11	-11	12	2	6	17	-16
2	2	5	70	-69	26	0	6	12	-12	14	2	6	41	37
4	2	5	41	34	-29	1	6	15	13	16	2	6	14	-11
6	2	5	57	55	-27	1	6	12	-10	18	2	6	24	-18
8	2	5	44	-37	-25	1	6	18	17	20	2	6	40	32
10	2	5	55	55	-21	1	6	42	36	24	2	6	12	-10
14	2	5	21	19	-19	1	6	46	-45	-24	0	7	22	36
16	2	5	14	-10	-17	1	6	26	-25	-22	0	7	24	-27
20	2	5	51	-26	-15	1	6	68	65	-18	0	7	7	-6
22	2	5	45	36	-13	1	6	31	-27	-14	0	7	27	30
24	2	5	16	13	-11	1	6	18	18	-10	0	7	25	-25
26	2	5	34	-25	-9	1	6	35	-35	-8	0	7	34	-34
-28	0	6	8	8	-5	1	6	71	69	-6	0	7	94	107
-26	0	6	15	-14	-1	1	6	109	-105	-4	0	7	37	-34
-24	0	6	19	25	1	1	6	31	29	-2	0	7	16	17
-18	0	6	35	-34	3	1	6	96	92	0	0	7	13	12
-16	0	6	35	37	5	1	6	14	14	2	0	7	28	28
-14	0	6	12	14	7	1	6	22	-21	4	0	7	5	5
-12	0	6	24	26	9	1	6	15	-14	6	0	7	9	9
-8	0	6	6	-6	11	1	6	12	12	8	0	7	63	-59
-6	0	6	14	15	15	1	6	43	38	12	0	7	58	54
-4	0	6	62	67	17	1	6	73	-64	14	0	7	23	-21
-2	0	6	29	-29	19	1	6	44	38	16	0	7	9	-8
0	0	6	152	-159	21	1	6	17	14	20	0	7	20	17
-27	1	7	15	-12	-4	2	7	42	-36	6	0	8	101	-96
-25	1	7	9	8	-2	2	7	13	13	8	0	8	62	59
-23	1	7	25	24	0	2	7	9	8	10	0	8	18	18
-21	1	7	37	-32	2	2	7	26	24	12	0	8	11	12
-19	1	7	19	15	6	2	7	8	9	14	0	8	28	-25
-17	1	7	9	-7	8	2	7	56	-51	16	0	8	8	7
-15	1	7	41	39	12	2	7	59	50	18	0	8	13	-11
-11	1	7	12	10	14	2	7	24	-20	20	0	8	15	12
-9	1	7	67	-63	20	2	7	22	18	22	0	8	19	18
-7	1	7	62	59	24	2	7	10	8	24	0	8	25	-27
-5	1	7	13	-13	-26	0	8	12	12	-27	1	8	11	7
-3	1	7	24	-19	-22	0	8	18	25	-23	1	8	12	14
-1	1	7	21	20	-20	0	8	10	-11	-19	1	8	12	-14
1	1	7	25	-22	-18	0	8	14	17	-17	1	8	6	-1
3	1	7	43	39	-14	0	8	46	44	-15	1	8	52	52
5	1	7	10	9	-12	0	8	66	-74	-13	1	8	15	-15
9	1	7	69	-63	-10	0	8	15	-17	-11	1	8	71	-69
11	1	7	80	74	-8	0	8	42	47	-9	1	8	77	76
13	1	7	24	19	-6	0	8	12	14	-5	1	8	35	35
15	1	7	33	-29	-2	0	8	13	-15	-3	1	8	22	-21
19	1	7	10	7	0	0	8	6	5	1	1	8	28	-28
21	1	7	7	5	2	0	8	24	22	3	1	8	65	61
-6	2	7	102	92	4	0	8	54	55					

Fortsetzung Tabelle 29:

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	1	6	53	-52	10	0	9	10	6	10	2	9	8	7
7	1	6	59	-55	12	0	9	19	19	12	2	9	19	17
9	1	6	65	61	14	0	9	15	-14	14	2	9	16	-15
11	1	6	18	17	16	0	9	35	-31	16	2	9	30	-30
15	1	6	23	-20	18	0	9	47	42	18	2	9	48	40
17	1	6	17	17	20	0	9	7	7	22	2	9	12	-9
19	1	6	14	-14	22	0	9	12	-9	-26	0	10	23	29
21	1	6	41	34	-25	1	9	19	20	-22	0	10	21	-23
23	1	6	26	-25	-21	1	9	11	-12	-20	0	10	11	12
-6	2	6	12	12	-19	1	9	16	-17	-18	0	10	10	-10
-2	2	6	16	-14	-17	1	9	49	48	-16	0	10	25	29
2	2	6	22	19	-15	1	9	47	-43	-12	0	10	8	-10
4	2	6	51	47	-13	1	9	19	17	-10	0	10	9	-10
6	2	6	100	-88	-11	1	9	15	-13	-8	0	10	67	72
8	2	6	60	55	-9	1	9	15	16	-6	0	10	50	-50
10	2	6	16	14	-7	1	9	17	16	-4	0	10	54	-59
12	2	6	12	11	-5	1	9	38	35	-2	0	10	54	55
14	2	6	25	-25	-3	1	9	59	-55	0	0	10	13	13
16	2	6	13	-11	1	1	9	55	47	4	0	10	16	-17
20	2	6	15	12	3	1	9	12	-9	6	0	10	19	-19
22	2	6	22	17	5	1	9	7	6	10	0	10	57	52
24	2	6	32	-26	7	1	9	20	-16	12	0	10	43	-40
-28	0	9	10	-13	9	1	9	22	20	16	0	10	14	12
-20	0	9	22	-20	13	1	9	19	17	18	0	10	16	18
-18	0	9	29	31	15	1	9	59	-52	20	0	10	9	-10
-12	0	9	8	7	17	1	9	29	23	-25	1	10	28	29
-10	0	9	14	-15	19	1	9	39	33	-23	1	10	29	-29
-8	0	9	33	37	21	1	9	19	-16	-19	1	10	8	10
-6	0	9	12	14	-6	2	9	13	12	-17	1	10	8	8
-2	0	9	85	-89	-2	2	9	90	-78	-15	1	10	10	10
0	0	9	80	83	0	2	9	83	73	-13	1	10	7	-7
2	0	9	12	-11	2	2	9	11	-10	-11	1	10	21	-17
4	0	9	7	-5	4	2	9	8	-5	-9	1	10	28	27
6	0	9	9	9	6	2	9	6	7	-7	1	10	36	34
-5	1	10	82	-79	16	2	10	14	11	-17	1	11	13	13
-3	1	10	29	28	18	2	10	20	17	-15	1	11	8	7
-1	1	10	9	9	-26	0	11	13	-18	-13	1	11	48	-44
1	1	10	38	36	-24	0	11	11	15	-11	1	11	58	54
3	1	10	15	-13	-22	0	11	11	-16	-9	1	11	34	-30
5	1	10	4	3	-18	0	11	9	13	-7	1	11	17	17
7	1	10	25	-22	-16	0	11	21	23	-3	1	11	10	-8
9	1	10	32	28	-14	0	11	34	-34	-1	1	11	9	8
11	1	10	23	22	-10	0	11	26	26	1	1	11	40	37
13	1	10	62	-53	-8	0	11	15	-14	3	1	11	21	-20
15	1	10	34	30	-6	0	11	15	14	5	1	11	57	-49
17	1	10	13	11	-4	0	11	17	-17	7	1	11	56	49
19	1	10	8	5	-2	0	11	21	21	9	1	11	8	7
21	1	10	19	-18	0	0	11	12	11	13	1	11	12	-11
-6	2	10	33	-28	2	0	11	37	36	15	1	11	13	11
-4	2	10	57	-52	4	0	11	81	-75	19	1	11	22	20
-2	2	10	55	49	6	0	11	31	30	-6	2	11	15	13
0	2	10	12	12	8	0	11	21	18	-4	2	11	19	-16
2	2	10	7	7	14	0	11	7	-8	-2	2	11	22	19
4	2	10	18	-16	18	0	11	10	9	0	2	11	10	10
8	2	10	20	-18	20	0	11	12	10	2	2	11	59	53
10	2	10	57	49	-21	1	11	13	-13	4	2	11	83	-70
12	2	10	45	-37	-19	1	11	18	20					

Fortsetzung Tabelle 29:

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	2	11	52	50	15	1	12	15	-11	-11	1	13	9	10
8	2	11	22	17	17	1	12	58	53	-9	1	13	38	34
14	2	11	9	-7	19	1	12	53	-29	-7	1	13	60	-54
16	2	11	11	6	-4	2	12	34	-27	-5	1	13	29	25
20	2	11	12	10	-2	2	12	47	40	-1	1	13	11	12
-22	0	12	17	-17	0	2	12	17	15	1	1	13	6	8
-20	0	12	16	22	2	2	12	66	-56	3	1	13	14	-11
-18	0	12	18	24	4	2	12	35	30	7	1	13	24	21
-16	0	12	26	-32	6	2	12	21	18	9	1	13	20	18
-10	0	12	25	29	10	2	12	12	-11	11	1	13	64	-56
-4	0	12	29	-29	12	2	12	7	0	13	1	13	27	25
-2	0	12	43	42	14	2	12	32	-26	15	1	13	19	16
0	0	12	17	16	16	2	12	37	28	-6	2	13	47	-38
2	0	12	64	-56	-22	0	13	15	24	-4	2	13	46	36
4	0	12	33	32	-20	0	13	17	-19	-2	2	13	16	-14
6	0	12	8	7	-16	0	13	13	17	0	2	13	14	13
8	0	12	19	19	-14	0	13	8	-9	2	2	13	11	-7
10	0	12	12	-11	-12	0	13	6	9	8	2	13	46	41
14	0	12	29	-27	-10	0	13	33	35	10	2	13	40	-34
16	0	12	30	29	-8	0	13	11	-10	12	2	13	16	-12
-23	1	12	8	-10	-6	0	13	38	-41	14	2	13	27	21
-21	1	12	12	-8	-4	0	13	40	40	16	2	13	9	8
-19	1	12	47	45	-2	0	13	16	-14	-16	0	14	14	-17
-17	1	12	21	-19	0	0	13	14	14	-12	0	14	38	44
-15	1	12	23	-24	2	0	13	9	-7	-10	0	14	22	-21
-13	1	12	15	15	6	0	13	47	45	-8	0	14	14	-16
-9	1	12	21	20	10	0	13	30	-30	-4	0	14	20	22
-5	1	12	14	-12	12	0	13	13	-13	0	0	14	9	9
-3	1	12	11	-10	14	0	13	23	22	2	0	14	23	-21
-1	1	12	63	55	16	0	13	8	9	6	0	14	33	34
1	1	12	43	-39	-21	1	13	13	14	8	0	14	37	-36
3	1	12	14	-12	-19	1	13	15	-12	10	0	14	11	12
5	1	12	10	9	-17	1	13	13	12	14	0	14	17	14
7	1	12	51	46	-15	1	13	14	-16	-21	1	14	11	13
-15	1	14	30	-25	2	0	15	27	27	-6	0	16	36	37
-13	1	14	38	36	6	0	15	13	12	-2	0	16	15	-21
-9	1	14	33	-31	12	0	15	14	-14	2	0	16	9	6
-7	1	14	9	8	-17	1	15	14	-16	4	0	16	8	7
-5	1	14	8	-6	-15	1	15	25	24	6	0	16	12	10
-3	1	14	25	24	-13	1	15	23	-21	10	0	16	14	-14
3	1	14	30	-30	-11	1	15	21	19	-11	1	16	15	14
5	1	14	45	38	-9	1	15	10	-7	-9	1	16	24	-24
9	1	14	27	-22	-3	1	15	51	48	-7	1	16	9	10
15	1	14	16	16	-1	1	15	35	-31	-5	1	16	30	25
-4	2	14	24	20	1	1	15	15	-12	-3	1	16	22	-20
0	2	14	9	8	3	1	15	12	9	1	1	16	13	-11
2	2	14	25	-20	5	1	15	9	8	3	1	16	23	21
6	2	14	40	32	7	1	15	7	8	7	1	16	12	11
8	2	14	41	-34	9	1	15	11	-7	9	1	16	31	-25
10	2	14	11	11	-4	2	15	27	22	-6	2	16	46	36
14	2	14	21	18	-2	2	15	29	23	-2	2	16	24	-19
-18	0	15	15	-24	0	2	15	64	-51	2	2	16	10	8
-16	0	15	12	15	2	2	15	33	26	4	2	16	8	7
-8	0	15	11	-11	6	2	15	12	11	6	2	16	15	9
-4	0	15	21	23	12	2	15	15	-13	-14	0	17	19	31
-2	0	15	24	25	-14	0	16	12	15	-12	0	17	12	-15
0	0	15	58	-54	-8	0	16	24	-24					

Tabelle 30: $Na_2Ti_{12}O_{25}$: Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	0	0	54	-56	3	2	0	5	0	13	0	1	11	-11
5	0	0	20	16	4	2	0	30	-32	14	0	1	31	28
7	0	0	26	24	5	2	0	11	10	15	0	1	6	6
8	0	0	34	31	7	2	0	20	18	16	0	1	12	11
9	0	0	43	-42	-27	0	1	16	13	18	0	1	27	25
10	0	0	9	-9	-25	0	1	18	17	-16	1	1	7	0
11	0	0	9	-5	-23	0	1	9	9	-16	1	1	10	-10
12	0	0	3	1	-19	0	1	11	-10	-15	1	1	48	45
13	0	0	15	-11	-17	0	1	5	0	-14	1	1	19	18
14	0	0	9	-7	-16	0	1	12	10	-13	1	1	72	-69
17	0	0	60	59	-15	0	1	11	-12	-12	1	1	5	0
19	0	0	30	-28	-14	0	1	22	20	-11	1	1	15	-13
21	0	0	18	-18	-12	0	1	68	-64	-10	1	1	16	16
22	0	0	9	10	-11	0	1	8	7	-9	1	1	88	83
1	1	0	109	103	-10	0	1	58	55	-8	1	1	25	-25
2	1	0	25	-26	-9	0	1	10	6	-7	1	1	19	-18
3	1	0	113	-109	-8	0	1	67	62	-6	1	1	8	-4
4	1	0	20	16	-7	0	1	10	-11	-5	1	1	9	-8
5	1	0	23	-23	-6	0	1	48	44	-4	1	1	11	-9
6	1	0	17	13	-5	0	1	16	-16	-3	1	1	46	-47
7	1	0	10	-9	-4	0	1	18	-15	-2	1	1	42	45
8	1	0	55	54	-3	0	1	8	8	-1	1	1	6	8
9	1	0	16	16	-2	0	1	7	-6	0	1	1	7	-4
10	1	0	25	-24	1	0	1	80	77	1	1	1	15	-15
12	1	0	32	30	2	0	1	25	22	2	1	1	99	100
13	1	0	7	4	3	0	1	32	-29	3	1	1	19	18
14	1	0	54	-49	4	0	1	7	-1	4	1	1	24	-17
16	1	0	89	83	5	0	1	111	-104	5	1	1	17	-7
20	1	0	39	-36	6	0	1	7	10	6	1	1	23	-18
23	1	0	13	13	7	0	1	89	93	7	1	1	14	12
24	1	0	11	11	8	0	1	31	-28	8	1	1	75	72
27	1	0	12	-11	9	0	1	24	-22	9	1	1	19	-16
1	2	0	5	-9	10	0	1	11	12	13	1	1	16	-15
2	2	0	51	-52	12	0	1	11	-10	14	1	1	4	-1
13	1	1	29	29	-14	0	2	27	25	12	0	2	68	-70
17	1	1	9	9	-13	0	2	12	-12	13	0	2	17	17
19	1	1	19	17	-12	0	2	6	7	15	0	2	9	9
21	1	1	51	-48	-11	0	2	40	-39	16	0	2	18	17
23	1	1	14	13	-10	0	2	8	-6	19	0	2	25	-23
24	1	1	5	0	-9	0	2	16	18	21	0	2	20	20
25	1	1	15	11	-7	0	2	221	217	-19	1	2	13	13
0	2	1	5	-6	-6	0	2	10	-6	-17	1	2	23	-23
1	2	1	38	47	-5	0	2	180	-181	-16	1	2	8	10
2	2	1	14	16	-4	0	2	14	17	-15	1	2	32	31
3	2	1	21	-19	-3	0	2	17	-19	-14	1	2	12	-11
4	2	1	6	-1	-1	0	2	36	-34	-12	1	2	28	-26
5	2	1	91	-85	0	0	2	27	25	-11	1	2	12	-13
6	2	1	7	8	1	0	2	37	34	-10	1	2	33	-32
7	2	1	74	71	2	0	2	51	-49	-9	1	2	27	-27
-28	0	2	19	-16	3	0	2	21	-24	-8	1	2	187	186
-24	0	2	44	40	4	0	2	25	24	-7	1	2	14	15
-22	0	2	32	-28	6	0	2	21	-24	-6	1	2	33	-33
-20	0	2	13	11	7	0	2	11	-11	-5	1	2	7	-5
-19	0	2	7	5	8	0	2	125	121	-4	1	2	45	-48
-18	0	2	8	-8	9	0	2	8	6	-3	1	2	25	28
-16	0	2	8	6	10	0	2	45	43	-2	1	2	37	42
-15	0	2	11	9	11	0	2	10	-13					

Fortsetzung Tabelle 30:

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	1	2	15	-7	-10	0	3	12	12	-12	1	3	10	-11
0	1	2	15	15	-9	0	3	6	3	-11	1	3	8	8
1	1	2	7	3	-8	0	3	16	-16	-10	1	3	10	-9
2	1	2	23	23	-7	0	3	24	-24	-9	1	3	22	21
3	1	2	23	-23	-6	0	3	69	74	-8	1	3	28	29
5	1	2	19	15	-5	0	3	9	7	-6	1	3	7	5
6	1	2	7	2	-4	0	3	40	-40	-5	1	3	21	22
7	1	2	37	-37	-3	0	3	7	-8	-4	1	3	7	7
8	1	2	15	6	-2	0	3	36	-41	-3	1	3	37	-43
9	1	2	154	148	-1	0	3	24	21	-2	1	3	9	5
10	1	2	15	-14	0	0	3	157	181	-1	1	3	51	47
11	1	2	24	-21	1	0	3	36	-40	0	1	3	6	-3
13	1	2	50	-49	2	0	3	54	-55	1	1	3	20	18
14	1	2	21	22	3	0	3	14	13	2	1	3	13	-13
15	1	2	12	12	4	0	3	7	5	3	1	3	33	-33
16	1	2	16	15	6	0	3	13	-14	4	1	3	7	1
17	1	2	13	13	7	0	3	55	57	5	1	3	24	-22
18	1	2	18	-18	8	0	3	21	20	6	1	3	16	13
22	1	2	11	10	9	0	3	11	-10	7	1	3	4	-4
26	1	2	18	13	11	0	3	14	15	8	1	3	33	33
0	2	2	13	17	12	0	3	9	10	9	1	3	6	0
1	2	2	22	24	13	0	3	36	-33	10	1	3	13	16
2	2	2	33	-33	14	0	3	9	-9	11	1	3	9	9
3	2	2	14	-17	15	0	3	13	-12	12	1	3	13	12
4	2	2	16	16	17	0	3	30	31	14	1	3	62	-61
6	2	2	20	-21	18	0	3	9	-6	15	1	3	11	9
7	2	2	10	-11	19	0	3	14	-13	16	1	3	57	53
-28	0	3	0	0	20	0	3	8	0	17	1	3	16	-16
-25	0	3	7	0	-19	1	3	6	-7	20	1	3	10	-9
-23	0	3	14	12	-18	1	3	28	28	22	1	3	3	0
-21	0	3	23	-24	-17	1	3	4	0	23	1	3	18	19
-19	0	3	21	-19	-16	1	3	33	33	0	2	3	127	127
-17	0	3	33	30	-15	1	3	16	-17	1	2	3	26	-26
-11	0	3	34	-36	-14	1	3	9	-8	2	2	3	24	-23
3	2	3	9	7	0	0	4	9	-4	-8	1	4	10	-11
6	2	3	11	-13	1	0	4	252	230	-7	1	4	7	6
7	2	3	46	45	2	0	4	12	10	-6	1	4	12	-13
-27	0	4	16	13	3	0	4	101	-97	-4	1	4	14	-13
-25	0	4	7	0	5	0	4	103	-103	-3	1	4	27	-27
-23	0	4	21	19	6	0	4	50	54	-2	1	4	16	15
-20	0	4	12	-11	7	0	4	30	33	-1	1	4	16	-15
-19	0	4	9	-11	8	0	4	6	-1	0	1	4	36	36
-18	0	4	11	-9	9	0	4	11	14	1	1	4	7	6
-16	0	4	47	46	10	0	4	15	-15	2	1	4	148	144
-14	0	4	38	36	11	0	4	10	-10	3	1	4	20	-18
-13	0	4	8	-9	12	0	4	10	-9	4	1	4	133	-127
-12	0	4	78	-80	13	0	4	11	-11	5	1	4	19	19
-11	0	4	16	13	14	0	4	36	37	7	1	4	13	13
-10	0	4	35	38	16	0	4	13	-14	8	1	4	33	33
-9	0	4	9	-12	18	0	4	38	40	10	1	4	19	18
-8	0	4	13	-16	-14	1	4	14	-14	11	1	4	28	-28
-7	0	4	17	18	-13	1	4	101	97	12	1	4	9	-11
-6	0	4	52	58	-12	1	4	14	14	13	1	4	18	17
-5	0	4	27	-29	-13	1	4	81	-84	17	1	4	23	27
-4	0	4	6	-1	-11	1	4	5	-2	21	1	4	41	-39
-3	0	4	10	12	-10	1	4	12	13	22	1	4	14	14
-1	0	4	26	-25	-9	1	4	9	6					

Fortsetzung Tabelle 30:

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
25	1	4	15	16	7	0	5	7	-7	16	1	5	31	33
0	2	4	7	-5	8	0	5	54	54	17	1	5	7	8
1	2	4	156	150	10	0	5	14	15	18	1	5	10	-9
2	2	4	9	9	12	0	5	20	-22	22	1	5	15	-16
3	2	4	84	-86	13	0	5	10	11	0	2	5	34	34
5	2	4	81	-79	15	0	5	12	11	1	2	5	16	12
6	2	4	26	26	16	0	5	11	12	2	2	5	19	-20
7	2	4	27	27	17	0	5	11	12	4	2	5	14	14
-26	0	5	33	-34	19	0	5	12	-12	5	2	5	5	0
-27	0	5	7	-5	-15	1	5	7	5	6	2	5	41	-39
-26	0	5	16	15	-14	1	5	8	8	-28	0	6	10	-8
-24	0	5	43	40	-12	1	5	24	-25	-23	0	6	38	33
-22	0	5	14	-16	-11	1	5	9	-10	-21	0	6	23	-21
-18	0	5	15	-13	-10	1	5	21	-21	-19	0	6	19	-16
-16	0	5	17	16	-8	1	5	93	106	-16	0	6	13	12
-15	0	5	9	-10	-7	1	5	19	-21	-17	0	6	26	26
-14	0	5	11	-11	-6	1	5	26	-26	-16	0	6	11	-12
-13	0	5	30	31	-4	1	5	23	-23	-13	0	6	24	23
-12	0	5	16	12	-3	1	5	20	20	-12	0	6	12	-13
-11	0	5	47	-48	-2	1	5	11	-8	-11	0	6	24	-24
-9	0	5	28	30	-1	1	5	34	33	-10	0	6	11	12
-8	0	5	11	10	0	1	5	33	33	-8	0	6	144	151
-7	0	5	92	102	1	1	5	12	-10	-5	0	6	10	-1
-6	0	5	28	-29	2	1	5	7	7	-4	0	6	162	-160
-5	0	5	83	-84	3	1	5	23	22	-3	0	6	3	2
-4	0	5	19	20	4	1	5	15	13	-2	0	6	18	-21
-3	0	5	26	-27	6	1	5	8	-9	-1	0	6	17	13
-2	0	5	15	13	7	1	5	34	-37	0	0	6	60	58
-1	0	5	28	-27	8	1	5	15	16	1	0	6	19	-19
0	0	5	46	45	9	1	5	74	75	2	0	6	16	18
1	0	5	19	16	10	1	5	20	-20	3	0	6	17	-17
2	0	5	23	-23	11	1	5	34	-34	4	0	6	11	-10
4	0	5	17	17	12	1	5	16	14	5	0	6	12	12
6	0	5	43	-43	13	1	5	12	-11	7	0	6	33	33
8	0	6	6	0	5	1	6	23	-23	-14	0	7	11	11
10	0	6	11	12	6	1	6	37	37	-13	0	7	11	-13
11	0	6	24	26	8	1	6	17	-16	-12	0	7	43	-50
13	0	6	57	-61	10	1	6	60	62	-11	0	7	19	21
14	0	6	10	11	12	1	6	30	-32	-8	0	7	8	9
16	0	6	7	0	14	1	6	43	-44	-6	0	7	12	13
17	0	6	21	24	15	1	6	22	23	-4	0	7	8	0
18	0	6	8	0	16	1	6	33	34	-3	0	7	10	13
-13	1	6	24	24	18	1	6	11	11	-2	0	7	7	2
-14	1	6	21	22	19	1	6	10	-11	-1	0	7	43	-40
-13	1	6	9	-10	20	1	6	8	-9	0	0	7	10	13
-12	1	6	10	-10	23	1	6	22	22	1	0	7	103	102
-10	1	6	14	-14	0	2	6	47	44	2	0	7	13	-12
-9	1	6	17	19	1	2	6	15	-15	3	0	7	44	-44
-7	1	6	68	77	2	2	6	13	13	4	0	7	11	13
-6	1	6	22	25	3	2	6	14	-14	5	0	7	28	-29
-5	1	6	6	6	4	2	6	9	-8	6	0	7	15	16
-3	1	6	113	-110	5	2	6	8	8	8	0	7	23	24
-2	1	6	29	29	7	2	6	26	26	9	0	7	13	15
-1	1	6	56	51	-23	0	7	15	13	10	0	7	12	-12
0	1	6	14	-14	-21	0	7	8	-7	14	0	7	9	10
1	1	6	5	5	-18	0	7	18	-16	15	0	7	10	-13
4	1	6	15	-14	-16	0	7	55	55					

Fortsetzung Tabelle 30:

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
16	0	7	22	-25	2	2	7	12	-9	15	0	8	27	28
10	0	7	33	30	3	2	7	33	-36	17	0	8	12	-13
-16	1	7	8	-7	4	2	7	9	9	-16	1	8	11	12
-17	1	7	20	21	5	2	7	26	-22	-14	1	8	43	49
-15	1	7	68	72	6	2	7	14	15	-13	1	8	11	12
-14	1	7	12	-12	-25	0	8	32	-27	-12	1	8	33	-34
-13	1	7	30	-32	-26	0	8	14	11	-11	1	8	9	-9
-12	1	7	13	15	-24	0	8	14	10	-10	1	8	20	-30
-11	1	7	11	-14	-23	0	8	14	-11	-9	1	8	11	11
-10	1	7	15	16	-10	0	8	19	-20	-8	1	8	51	52
-8	1	7	12	13	-17	0	8	11	13	-7	1	8	24	-26
-7	1	7	23	30	-10	0	8	7	7	-6	1	8	12	-12
-6	1	7	31	-32	-15	0	8	10	12	-2	1	8	14	-18
-5	1	7	17	-18	-13	0	8	43	47	-1	1	8	46	42
-4	1	7	23	26	-11	0	8	30	-37	0	1	8	17	16
-3	1	7	9	-8	-10	0	8	10	9	1	1	8	14	-14
-2	1	7	13	-10	-9	0	8	38	44	2	1	8	10	11
-1	1	7	13	-13	-7	0	8	17	18	3	1	8	63	62
1	1	7	9	8	-6	0	8	9	-7	5	1	8	78	-78
2	1	7	34	34	-3	0	8	8	8	7	1	8	13	-14
3	1	7	22	-22	-3	0	8	20	-20	8	1	8	17	18
4	1	7	36	-33	-2	0	8	24	22	9	1	8	47	43
5	1	7	24	23	0	0	8	23	21	10	1	8	16	-16
8	1	7	8	7	1	0	8	8	1	13	1	8	16	-16
9	1	7	25	26	2	0	8	40	38	14	1	8	9	10
10	1	7	13	13	3	0	8	9	8	16	1	8	19	20
11	1	7	23	-24	4	0	8	24	-20	18	1	8	11	-9
13	1	7	11	9	5	0	8	8	-10	0	2	8	16	17
15	1	7	27	-30	6	0	8	66	-69	2	2	8	31	30
17	1	7	23	26	7	0	8	19	18	3	2	8	8	7
21	1	7	13	-16	8	0	8	48	48	4	2	8	19	-20
2	1	8	9	8	10	0	8	14	18	6	2	8	59	-59
0	2	7	8	9	11	0	8	9	-10	7	2	8	18	15
1	2	8	80	82	12	0	8	12	-12	-27	0	9	9	-9
-25	0	9	12	11	9	0	9	6	0	10	1	9	47	49
-23	0	9	45	42	10	0	9	11	12	11	1	9	7	-7
-21	0	9	29	-27	11	0	9	23	23	12	1	9	22	-22
-19	0	9	18	-18	13	0	9	30	-31	14	1	9	13	-12
-18	0	9	14	14	14	0	9	16	18	16	1	9	9	8
-16	0	9	7	-7	17	0	9	9	10	17	1	9	8	10
-15	0	9	13	16	18	0	9	8	2	18	1	9	11	10
-14	0	9	8	-10	-14	1	9	15	15	19	1	9	9	-10
-12	0	9	15	16	-13	1	9	12	-14	0	2	9	8	8
-7	0	9	10	9	-12	1	9	14	-17	1	2	9	13	12
-6	0	9	81	81	-11	1	9	14	16	2	2	9	22	20
-5	0	9	19	-21	-7	1	9	45	46	3	2	9	30	-29
-4	0	9	82	-83	-6	1	9	7	5	4	2	9	10	-8
-3	0	9	22	19	-3	1	9	54	-52	5	2	9	10	9
-2	0	9	8	8	-2	1	9	33	33	-27	0	10	11	-10
-1	0	9	14	12	-1	1	9	19	19	-24	0	10	9	8
0	0	9	10	9	1	1	9	14	14	-23	0	10	13	12
1	0	9	15	14	2	1	9	5	1	-18	0	10	38	-37
2	0	9	24	24	4	1	9	18	-16	-17	0	10	10	8
3	0	9	34	-33	5	1	9	10	-9	-16	0	10	43	42
4	0	9	11	-9	6	1	9	25	25	-15	0	10	11	-10
5	0	9	11	10	7	1	9	10	-8	-14	0	10	10	-12
8	0	9	7	-1	8	1	9	41	-39					

Fortsetzung Tabelle 30:

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-10	0	10	21	-22	2	1	10	23	22	7	0	11	20	20
-9	0	10	19	20	3	1	10	14	-13	8	0	11	20	20
-8	0	10	7	8	4	1	10	20	-18	10	0	11	9	11
-5	0	10	38	41	5	1	10	8	8	13	0	11	15	-17
-4	0	10	7	8	6	1	10	11	-11	15	0	11	20	22
-3	0	10	63	-66	7	1	10	16	16	17	0	11	20	-23
-2	0	10	9	-5	15	1	10	31	-28	-14	1	11	42	44
-1	0	10	27	-25	16	1	10	13	14	-12	1	11	48	-50
0	0	10	15	16	17	1	10	27	28	-10	1	11	19	-22
1	0	10	57	56	0	2	10	14	15	-9	1	11	20	21
2	0	10	23	-21	1	2	10	56	56	-8	1	11	23	24
3	0	10	13	-11	2	2	10	21	-18	-7	1	11	10	-11
5	0	10	17	-18	3	2	10	11	-11	-6	1	11	13	12
6	0	10	12	12	5	2	10	13	-14	-5	1	11	17	-17
8	0	10	50	52	6	2	10	9	10	-4	1	11	13	-14
9	0	10	11	12	-23	0	11	9	-8	-3	1	11	11	10
10	0	10	24	-23	-22	0	11	10	8	-2	1	11	9	-9
12	0	10	10	9	-20	0	11	13	-14	-1	1	11	24	23
14	0	10	19	-22	-19	0	11	12	13	1	1	11	35	-34
18	0	10	25	27	-15	0	11	18	19	2	1	11	18	15
-17	1	10	18	19	-13	0	11	21	25	3	1	11	51	49
-15	1	10	23	24	-12	0	11	11	-13	4	1	11	11	-9
-14	1	10	13	-16	-11	0	11	63	-66	5	1	11	46	-46
-11	1	10	8	-8	-10	0	11	22	24	6	1	11	18	18
-10	1	10	9	10	-9	0	11	22	24	9	1	11	13	12
-9	1	10	13	-12	-7	0	11	10	13	12	1	11	21	-20
-8	1	10	28	30	-5	0	11	12	12	0	2	11	14	-12
-7	1	10	17	19	-4	0	11	13	-16	2	2	11	22	21
-5	1	10	0	1	-3	0	11	16	-16	3	2	11	8	8
-4	1	10	17	17	-2	0	11	28	27	8	2	11	29	-27
-3	1	10	9	-8	0	0	11	14	-14	-23	0	12	28	25
-2	1	10	78	-75	2	0	11	23	23	-22	0	12	13	-11
-1	1	10	7	1	4	0	11	8	-10	-21	0	12	18	-15
0	1	10	58	55	6	0	11	51	-51	-17	0	12	15	-13
-16	0	12	12	13	-14	1	12	16	14	2	2	12	15	13
-15	0	12	18	18	-11	1	12	12	-13	3	2	12	21	-19
-12	0	12	25	24	-10	1	12	9	-12	-22	0	13	19	18
-10	0	12	55	-58	-9	1	12	33	-31	-20	0	13	17	-17
-8	0	12	20	18	-8	1	12	9	7	-18	0	13	33	-33
-6	0	12	35	34	-7	1	12	52	51	-17	0	13	17	17
-5	0	12	16	-17	-6	1	12	11	-11	-16	0	13	32	30
-4	0	12	25	-26	-5	1	12	13	-11	-15	0	13	14	-13
-3	0	12	14	14	-3	1	12	14	-13	-10	0	13	13	-13
-2	0	12	9	-10	-2	1	12	16	15	-9	0	13	16	19
-1	0	12	13	11	0	1	12	19	19	-7	0	13	21	-20
1	0	12	21	21	1	1	12	13	16	-6	0	13	10	7
2	0	12	15	15	2	1	12	15	-13	-5	0	13	38	38
3	0	12	23	-22	4	1	12	8	8	-3	0	13	45	-43
7	0	12	29	-29	6	1	12	24	-24	-1	0	13	9	-8
9	0	12	26	25	8	1	12	17	-15	0	0	13	17	16
11	0	12	14	15	9	1	12	14	13	1	0	13	27	27
12	0	12	12	-12	10	1	12	44	42	2	0	13	8	-8
13	0	12	19	-20	11	1	12	17	-17	3	0	13	6	0
14	0	12	11	13	12	1	12	13	-13	4	0	13	15	-15
-18	1	12	13	-12	14	1	12	12	-11	5	0	13	12	-12
-17	1	12	7	8	15	1	12	6	0	8	0	13	23	24
-15	1	12	11	13	1	2	12	20	19					

Fortsetzung Tabelle 30:

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
10	0	15	27	-29	-10	0	14	16	16	6	2	14	15	-15
11	0	15	12	13	-5	0	14	13	12	-22	0	15	14	-14
12	0	15	20	22	-4	0	14	13	-12	-19	0	15	10	-9
-15	1	15	16	17	-2	0	14	12	-12	-18	0	15	14	12
-14	1	15	13	-13	-1	0	14	9	-7	-15	0	15	11	10
-11	1	15	16	-17	0	0	14	17	-17	-14	0	15	12	-12
-10	1	15	21	21	1	0	14	9	10	-12	0	15	24	25
-8	1	15	7	7	2	0	14	42	41	-10	0	15	53	-52
-7	1	15	8	6	4	0	14	11	-12	-9	0	15	11	12
-6	1	15	13	-12	6	0	14	18	-18	-6	0	15	23	22
-5	1	15	11	13	7	0	14	13	16	-6	0	15	17	15
-4	1	15	21	20	10	0	14	11	13	-5	0	15	13	-10
-3	1	15	12	-10	11	0	14	13	-16	-3	0	15	6	0
-2	1	15	52	-50	-15	1	14	9	9	-2	0	15	16	-15
-1	1	15	23	22	-14	1	14	52	50	-1	0	15	13	17
0	1	15	30	28	-13	1	14	12	-10	3	0	15	22	-20
1	1	15	8	-7	-12	1	14	23	-23	4	0	15	11	12
5	1	15	16	-15	-11	1	14	10	12	5	0	15	16	15
6	1	15	10	-11	-9	1	14	14	13	6	0	15	0	1
7	1	15	22	21	-7	1	14	13	13	7	0	15	22	-22
9	1	15	16	-15	-6	1	14	20	16	8	0	15	10	11
11	1	15	9	10	-5	1	14	24	-22	9	0	15	17	16
0	2	15	14	14	-3	1	14	10	9	-14	1	15	9	7
1	2	15	24	25	-1	1	14	27	-26	-11	1	15	15	-15
2	2	15	9	-8	1	1	14	12	10	-10	1	15	7	-1
3	2	15	8	0	2	1	14	10	9	-9	1	15	26	-24
4	2	15	14	-13	3	1	14	28	28	-8	1	15	21	17
5	2	15	12	-11	4	1	14	14	-14	-7	1	15	42	38
-22	0	14	17	15	5	1	14	29	-26	-6	1	15	19	-17
-21	0	14	9	-7	6	1	14	17	16	-5	1	15	11	-11
-19	0	14	13	12	0	2	14	16	-15	-1	1	15	8	-8
-17	0	14	52	-50	1	2	14	9	8	0	1	15	24	23
-15	0	14	52	51	2	2	14	40	38	1	1	15	8	8
-11	0	14	16	-16	4	2	14	12	-11	2	1	15	35	-33
3	1	15	10	9	-11	1	16	9	-8	2	0	17	27	25
4	1	15	24	24	-10	1	16	9	7	3	0	17	12	-12
6	1	15	17	-17	-9	1	16	8	-7	-15	1	17	10	9
3	2	15	19	-17	-8	1	16	18	-16	-14	1	17	29	24
4	2	15	10	11	-6	1	16	23	21	-13	1	17	16	-15
5	2	15	15	13	-2	1	16	22	-21	-12	1	17	14	-13
6	2	15	8	0	-1	1	16	19	19	-10	1	17	12	-11
-20	0	16	19	-16	2	1	16	10	9	-9	1	17	14	14
-17	0	16	14	13	3	1	16	13	-12	-6	1	17	13	10
-14	0	16	13	11	5	2	16	11	11	-5	1	17	52	-50
-10	0	16	7	-7	4	2	16	20	-20	-4	1	17	8	1
-9	0	16	14	-14	-17	0	17	54	-50	-3	1	17	26	25
-6	0	16	11	10	-16	0	17	13	10	-2	1	17	9	-9
-5	0	16	50	50	-15	0	17	39	35	-1	1	17	28	-26
-4	0	16	10	-10	-14	0	17	9	-9	0	1	17	8	1
-3	0	16	28	-26	-11	0	17	9	-8	1	1	17	17	17
-2	0	16	10	11	-10	0	17	8	6	0	2	17	15	-11
0	0	16	9	8	-9	0	17	8	-6	1	2	17	14	12
1	0	16	9	7	-8	0	17	14	13	-15	0	18	10	9
3	0	16	12	13	-7	0	17	11	10	-12	0	18	11	9
4	0	16	21	-22	-6	0	17	15	-14	-11	0	18	8	-7
-13	1	16	17	16	0	0	17	14	-13	-10	0	18	23	-21
-12	1	16	20	-19	1	0	17	14	13					

Literaturübersicht

1) A.M.M. Gadalla u. J. White
Trans.Brit.Ceram.Soc. 65, 157 (1966)

2) R.D. Shannon u. J.A. Pask
J.Am.Ceram.Soc. 45, 396 (1965)

3) N.W. Taylor
Z.Physik.Chem. B 9 (4), 241-64 (1930), zit. nach 2)

4) Titangesellschaft mbH., Deutsches Patentamt,
Auslegeschrift 1031081, T 10649 IVc/48c (5.3.1955)

5) A.C. Skapski
Ph.D.Thesis, Imperial College of Science and
Technology, London (1964)

6) A.I. Sheinkman, V.T. Mukhin, L.M. Gold'shtein u.
G.V. Kleshchev
Izv. Akad. Nauk SSSR
Neorg.Mater. 6 (9), 1660 (1970)

7) N.G. Schmahl u. F. Müller
Z.anorg.allg.Chem. 332, 20 (1964)

8) M. Kato u. T. Kubo
Kogyo Kagaku Zasshi 70, 844 (1967)

9) N.G. Schmahl u. F. Müller
Dissertation F. Müller, RWTH Aachen 1960

10) F. Towae
Arbeitsbericht zum anorg. chem. Fortgeschrittenen-
praktikum unter Anleitung von Priv. Doz. Dr. K.-J.
Range, München 1970

11) D. Philipp
Datensammlung mit dem automat. Einkristalldiffrakto-
meter durch das Programmsystem DST, Inst. für Kri-
stallographie und Mineralogie der Universität
München 1969

12) G.M. Sheldrick
Kristallographisches Programmsystem, adaptiert an die Telefunkenrechenanlage TR 440 von E. Oeser, Darmstadt

13) P. Niggli
Z.Kristallogr. 57, 253-99 (1922)

14) G. Tunell, E. Pasnjak u. C.J. Ksanda
Z.Kristallogr. (A) 90, 120-142 (1935)

15) D.T. Cromen u. K. Herrington
J.Am.Chem.Soc. 77, 4708/9 (1955)

16) A. Pabst
Am.Mineral. 23, 175 (1938)

17) C.T. Prewitt, R.D. Shannon u. D.B. Rogers
Inorg.Chem. Vol. 10, No. 4, 719 (1971)

18) A. Durif-Varambon u. J.C. Joubert
J.Phys.Radium 23, 871 (1962)

19) J.C. Joubert u. A. Durif-Varambon
Bull.Soc.Franc.Miner.Crist. 86 (2), 199 (1963)

20) z.B. H. Krebs
"Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie", Stuttgart 1968

21) H.A. Jahn u. E. Teller
Proc.Roy.Soc., London A 161, 220 (1937)

22) D. Reinen
Z.Naturforsch. 23a, 521-529 (1968)

23) W. Rüdorff u. D. Babel
Z.anorg.allgem.Chem. 317, 261 (1962)

24) A. Okazaki u. Y. Suemune
J.Phys.Soc.Japan 16, 176 (1961), zit. nach 22)

25) C. Friebel u. D. Reinen
Z.Naturforsch. 24a, 1518-25 (1969)

26) M.D. Sturge
"Solid State Physics", Vol. 20, New York 1967

27) J.D.H. Donnay u. H.M. Ondik
"Crystal Data, Determinative Tables"
3rd Edition, Vol. 2 (1973)

28) R.W.G. Wyckoff
"Crystal Structures", 2nd Edition, Vol. 1
Wiley & Sons (1963)

29) W.L. Bragg
Proc.Roy.Soc., London A 89, 248 (1913), zit. nach 28)

30) Nickels et al.
J.Phys.Colloid.Chem. 53, 625 (1949), zit nach 27)

31) Goldsztaub
Bull.Soc.Franc.Mineral.Crist. 58, 6 (1935),
zit. nach 27)

32) Cox et al.
Am.Cryst.Assoc. meeting abstracts
Villanova, Penn. 59 (1962), zit. nach 27)

33) H.Haas u. E. Kordes
Z.Kristallogr. 129, 259 (1969)

34) J.S. Andersson u. B.G. Hyde
J.Phys.Chem.Solids 28, 1393 (1967)

35) B. Aminoff
Z.Kristallogr. 58, 203 (1923)

36) Heyding u. Calvert
Can.J.Chem. 35, 1205 (1957), zit. nach 27)

37) J.G. White u. H.L. Pinch
Inorg.Chem. Vol 9, No. 11, 2581 (1970)

38) K. Hayashi, N. Mizutani u. M. Kato
Nippon Kagaku Kaishi 6-10 (1974)

39) V. Propach u. D. Reinen
Z.anorg.allgem.Chem. 369, 278 (1969)

40) K.-J. Range, G. Engert, W. Müller u. A. Weiss
Z.Naturforsch. 29b, 181 (1974)

41) Swanson u. Tatge
NBS Circular 539, Vol. I, 49 (1953)

42) Swanson u. Fuyat
NBS Circular 539, Vol. II, 23 (1953)

43) S. Åsbrink u. L.J. Norrby
Acta Cryst. B 26, 8 (1970)

44) R. Ruer u. M. Nakamoto
Rec.trav.Chim. Pays-Bas 42, 4. Serie, 675 (1923)

45) H. Debray u. Joannis
C.r.hebd. 99, 583 (1884)

46) H.W. Foote u. E.K. Smith
J.Am.Chem.Soc. 30, 1345 (1908)

47) F.H. Smyth u. H.S. Roberts
J.Am.Chem.Soc. 42, 2582 (1920)

48) H.S. Roberts u. F.H. Smyth
J.Am.Chem.Soc. 43, 1061 (1921)

49) R. Schenck u. F. Kurzen
Z.anorg.allgem.Chem. 235, 97 (1937)

50) R. Vogel u. W. Pocher
Z.Metallk. 21, 361 (1929)

51) P. Chiche u. M. Dade
C.r.hebd. 232, 618 (1951)

52) N.G. Schmahl
Z.anorg.allgem.Chem. 266, 1 (1951)

53) K. Kiukkola u. C. Wagner
J.Elektrochem.Soc. 104, 379 (1957)

54) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Teil 60
Kupfer B 1, 8. Auflage (1958)

55) E. Mack, G.G. Osterhof u. H.M. Kramer
J.Am.Chem.Soc. 45, 617 (1923)

56) M. O'Keeffe u. J.O. Bovin
Am.Mineral. 63, 180 (1978)

57) R.D. Shannon u. J.A. Pask
J.Am.Ceram.Soc. 48, 8, 396 (1965)

58) A. Findlay
"Die Phasenregel", Weinheim 1958

59) R. Vogel
"Die heterogenen Gleichgewichte", Leipzig 1959

60) N.G. Schmahl
Naturforsch.u.Med. in Deutschl. 27, 12 (1939-1946)

61) L.A. Bursill
Acta Cryst. B 35, 530-38 (1979)

62) N.G. Schmahl
Angew.Chem. 65, 447 (1953)

63) K. Denbigh
"Prinzipien des chemischen Gleichgewichts",
Darmstadt 1959

64) R. Schenck u. Th. Dingmann
Z.anorg.allgem.Chem. 166, 113 (1927)

65) N.G. Schmahl u. O. Werber
Dissertation O. Werber, RWTH Aachen 1955

66) L.A. Bursill
Acta Cryst. A 35, 449-58 (1979)

67) C.N.R. Rao, A. Turner u. J.M. Honig
Trans.Faraday Soc. 54 (7), 1069-73 (1958), zit. nach 57)

68) H. Knoll u. U. Kühnhold
Naturwissenschaften 44 (14), 394 (1957), zit. nach 57)

69) Y. Iida u. S. Ozaki
J.Am.Ceram.Soc. 44 (3), 120-27 (1961), zit. nach 57)

70) O.W. Flörke
Mitt.Ver.Dt.Emailfachleute 6 (6), 49-52 (1958),
zit. nach 57)

71) E.N. Bunting
J.Res.Nat.Bur.Stand. 11, 724 (1933), zit. nach 9)

72) P. Ehrlich
Z.Elektrochem. 45, 362 (1939)

73) M. Hansen u. K. Anderko
"Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill 1965

74) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Bd. "Titan" (1953)

75) E.M. Levin, H.F. McMurdie u. F.P. Hall
"Phase Diagramms for Ceramists", 3rd Edition (1974)

76) N.N. Greenwood
"Ionenkristalle, Gitterdefekte und nichtstöchiometrische Verbindungen", Weinheim 1973, S. 142

77) W. Sundermeyer
Angew.Chem. 77, 241 (1965)

78) E. Thilo u. F. Wodtcke
Z.anorg.allgem.Chem. 295, 247 (1958)

79) F. Wodtcke u. K.H. Jost
Z.anorg.allgem.Chem. 314, 341 (1962)

80) W. Geßner
Wissenschaftl. Zeitschr. der Hochschule für Architektur u. Bauwesen Weimar, 15. Jahrg., Heft 2 (1968)
S. 185

81) K. Beneke u. G. Lagaly
Z.Naturforsch. 33b, 564-566 (1978)

82) F.F. Barblan
Schweiz.mineralog.petrogr.Mitt. 23, 295 (1943)

83) A. Weiss u. A. Weiss
Angew.Chem. 72, 413 (1960)

84) S. Andersson u. A.D. Wadsley
Acta Cryst. 14, 1245 (1961)

85) S. Andersson u. A.D. Wadsley
Acta Cryst. 15, 194 (1962)

86) R.N. Keller, H.D. Wycoff u. W.C. Fernelius
Inorg.Synth. Vol. II, New York-London (1946), S. 1

87) E.R. Wölfel
"Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse"
Braunschweig 1975

88) M.J. Buerger
Acta Cryst. 4, 531-544 (1951)

89) M.J. Buerger
"Vector space and its application in crystal-structure investigation", Wiley & Sons (1967)

90) M.J. Buerger
"Crystal structur analysis", Wiley & Sons (1960)

91) A.D. Wadsley
Rev.Pure Appl.Chem.(Australia) 5, 165 (1966)

92) H.H. Otto
persönliche Mitteilung

93) S. Andersson u. A.D. Wadsley
Acta Cryst. 15, 201 (1962)

94) S. Åsbrink u. A. Magneli
Acta Cryst. 12, 575 (1959)

95) A. Simon
Appl.Cryst. 4, 138 (1971)

96) M.E. Straumanis u. E. Aba
J.appl.Phys. 23, 330 (1952)

97) P.M. de Wolff
Acta Cryst. 10, 590 (1957)

98) International Tables for X-ray Crystallography,
The Kynoch Press, Birmingham, England
Vol. I (1969), Vol. II (1967), Vol. III (1968)

99) G. Gandolfi
Miner.Petrogr.Acta 13, 67 (1967)

100) B.G. Hyde u. L.A. Bursill
in "The chemistry of extended defects in non-metallic solids", ed. by L. Eyring and M. O'Keeffe
North-Holland (1970) S. 347

Lebenslauf

27.10.1948	geboren in Rötz Eltern: Ludwig Ketterl, Polizeibeamter Annelies Ketterl, geb. Kerschbaum
1954-1958	Volksschule Rötz
1958-1967	Mathematisch-Naturwissenschaftliches Gymnasium Cham
Juli 1967	Reifeprüfung
Okt. 1967- März 1969	Grundwehrdienst
Mai 1969	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Juni 1972	Diplom-Vorprüfung
Mai 1974	Diplom-Hauptprüfung
Mai 1974- Mai 1975	Diplomarbeit bei Priv.-Doz. Dr. K.-J. Range in München
Juni 1975- Juli 1979	Anfertigung der vorliegenden Arbeit

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545 / 8791